

УДК 621.316:678.175

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
СОЛЯМИ ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**THE STABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE COMPOSITIONS  
WITH SALTS OF PALMITIC ACID**

**Файзуллина Г. Ф., Маскова А. Р., Аминова Г. К., Мазитова А. К.**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
г. Уфа, Российская Федерация**

**G. F. Faizullina, A. R. Maskova, G. K. Aminova, A. K. Mazitova**

**Ufa State Petroleum Technological University,  
Ufa, Russian Federation**

**Аннотация.** Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из самых многотоннажных полимеров, производящихся как в России, так и за рубежом. Производство ПВХ и изделий на его основе налажено более чем на 100 предприятиях в 50 странах мира. В последние годы в области производства ПВХ и продукции из него: труб, профилей, в том числе оконных, пленок, листов, изделий из ПВХ, достигнут значительный прогресс. Это обусловлено развитием технологических процессов производства, повышением уровня разработки оборудования для изготовления ПВХ продукции, качеством сырья и применением новых композиций для достижения необходимых потребительских свойств изделий. Однако при обычных условиях поливинилхлориду присуща низкая стабильность. Различного рода воздействия вызывают серию превращений в макромолекулах ПВХ, обуславливая старение материалов и изделий во время переработки ПВХ-композиций, хранения и эксплуатации материалов и изделий на его основе. Процесс старения – это совокупность

факторов, вызывающих изменение свойств полимера во времени. Поэтому требуется эффективная стабилизация полимера. Задача стабилизации – сохранить исходные свойства полимерных материалов в процессах старения. В промышленности широко применяемыми стабилизаторами поливинилхлорида являются соли свинца, кадмия, бария. Однако они являются токсичными, поэтому возможность применения таких стабилизаторов ограничена. Токсичность солей органических и неорганических кислот зависит, прежде всего, от металла. В соответствии с заключением «Директивы по химикатам для полимерной промышленности ЕС» стабилизаторы на основе солей кальция и цинка признаны нетоксичными. В целях реализации данного направления нами разработаны новые многофункциональные стабилизаторы для поливинилхлоридных композиций. Установлено оптимальное соотношение кальций-цинковых солей пальмитиновой кислоты и монопальмитата глицерина в многофункциональном стабилизаторе, обеспечивающее высокие технологические свойства ПВХ-композиций при сохранении основных физико-механических и эксплуатационных характеристик поливинилхлоридных изделий. Отмечено, что при использовании новых многофункциональных стабилизаторов наблюдается повышение термостабильности и цветостойкости поливинилхлоридных материалов.

**Abstract.** Polyvinylchloride (PVC) is one of the most large-tonnage polymers produced in Russia and abroad. Production of PVC and products on its basis established more than 100 companies in 50 countries. In recent years, in the production of PVC products: pipes, profiles, including window films, sheets, PVC products, significant progress has been made. This is due to the development of technological processes of production, increase the level of development of equipment for the production of PVC products, quality of raw materials and the use of new compositions to achieve the required consumer properties of products. However, under normal conditions, the polyvinyl

chloride of inherent low stability. Various effects cause a series of transformations in macromolecules of the PVC, causing the aging of materials and products during processing of PVC-compositions, storage and maintenance of materials and products based on it. The aging process is a combination of factors that cause changes in the properties of the polymer in time. Therefore, effective stabilization of polymer. The problem of stabilization is to preserve the original properties of polymeric materials in the aging process. In industry widely used as stabilizers of polyvinyl chloride are salts of lead, cadmium, barium. However, they are toxic, so the use of such stabilizers is limited. The toxicity of salts of organic and inorganic acids depends primarily on the metal. In accordance with the conclusion of the «Directive on chemicals for the plastics industry in the EU» stabilisers based on calcium and zinc are considered non-toxic. In order to implement this direction, we have developed a new multifunctional stabilizers for polyvinylchloride compositions. The optimum ratio of calcium and zinc salts of palmitic acid and glycerol monopalmitate in the multifunctional stabilizer providing high technological properties of PVC compositions while maintaining the basic physical-mechanical and operational characteristics of PVC products. Noted that when using a new multifunctional stabilizers observed increase in thermal stability and color stability of PVC materials.

**Ключевые слова:** глицерин, кальций–цинковые многофункциональные стабилизаторы, монопальмитат глицерина, пальмитиновая кислота, термостабильность, цветостабильность, эффективная вязкость.

**Key words:** glycerin, calcium–zinc stabilizers, multifunctional, monopalmitate glycerin, palmitic acid, stability, sitosterolins, the effective viscosity.

## Введение

Поливинилхлорид на сегодняшний день является одним из востребованных многотоннажных полимеров, что, прежде всего, объясняется его уникальными свойствами и имеет важное народнохозяйственное и стратегическое значение. Среди выпускаемых мировой промышленностью синтетических полимеров по масштабам он занимает ведущее место, т. к. посредством смешения ПВХ с соответствующими ингредиентами получают большой ассортимент материалов и изделий, имеющих широкое применение в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, медицине и в быту. Изделия на основе поливинилхлорида прочно завоевали мировой рынок, и сегодня ни одна высокоразвитая страна не может позволить себе отказаться от его производства и потребления [1].

Основной проблемой ПВХ является его низкая стабильность. Различного рода воздействия вызывают серию превращений в макромолекулах ПВХ, обуславливая старение материалов и изделий во время переработки ПВХ-композиций, хранения и эксплуатации материалов и изделий на его основе. Поэтому при хранении, переработке и эксплуатации ПВХ, а также при получении, хранении и использовании материалов и изделий на его основе, необходимо применять совокупность методов, приводящих к повышению устойчивости ПВХ к действию различных факторов, к его стабилизации [2-4].

В мировой промышленности применяется широкий ассортимент стабилизаторов различных классов [2, 5]. Время от времени появляются и новые стабилизаторы, пригодные для решения практических задач, возникающих при переработке и эксплуатации материалов и изделий из ПВХ.

В настоящее время конкуренцию традиционным стабилизаторам составляют нетоксичные стабилизирующие системы, полученные на основе кальций-цинковых солей высших органических кислот. Это,

прежде всего, связано с ростом требований экологической безопасности полимерных изделий. В этой связи для замены токсичных барий-, кадмий-, свинецсодержащих термостабилизаторов перспективными являются стабилизаторы на основе смешанных органических солей кальция и цинка [6-9]. Поэтому разработка поливинилхлоридных композиций на основе нетоксичных многофункциональных стабилизаторов является актуальной задачей и представляет научный и практический интерес для получения материалов и изделий различного назначения.

Повышенные требования к стабилизаторам в обеспечении высокой термостабильности и цветостойкости без ухудшения технологических свойств требует повышения эффективности кальций-цинковых стабилизаторов. Известно, что эффективность стабилизаторов на основе кальций-цинковых солей достигается на практике в основном совместным использованием их с различными вторичными стабилизаторами. Среди них особый интерес представляют собой смазки, которые, являясь смазывающими стабилизаторами, позволяют повысить технологичность переработки ПВХ-композиций, увеличивают производительность технологических линий, минимизируют потребность применения отдельных смазок и уменьшают общую стоимость стабилизирующей системы [10-12].

В этой связи целью настоящей работы являлось изучение влияния различных вторичных стабилизаторов на эффективность многофункционального стабилизатора в ПВХ-композиции.

### **Экспериментальная часть**

Для синтеза использовали следующие вещества:

- 1) промышленный образец суспензионного поливинилхлорида с константой Фикентчера 70 (ПВХ С 7059);
- 2) пальмитиновая кислота ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ) (ТУ 6-09-4132-75) (массовая доля основного вещества не менее 98,0 %);

- 3) оксид цинка (ZnO) (ГОСТ 10262) ( $M_r = 81,38$ ;  $\rho = 5,7 \text{ г/см}^3$ ;  $T_{\text{пл}} -2000 \text{ }^\circ\text{C}$ );
- 4) оксид кальция (CaO) (ГОСТ 8677) ( $M = 56,08$ ;  $\rho = 3,4 \text{ г/см}^3$ );
- 5) глицерин Д-98 (1,2,3-пропантриол  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) (ГОСТ 6824) (прозрачная сиропообразная жидкость без механических примесей;  $M_r = 92,09$ );
- 6) три-(*n*-нонилфенилфосфит) (фофит НФ) (ТУ 6-02-680-82);
- 7) noltac D (дипентаэритрит) ( $T_{\text{пл}} = 222 \text{ }^\circ\text{C}$ ; гидроксильное число 1320 мг КОН/г).

На первом этапе исследований определяли влияние количественного соотношения кальций-цинковых солей на изменении термостабильности ПВХ. Оценка термостабильности ПВХ-композиции (ПВХ С 7059М 100 мас.ч.; кальций-цинковый стабилизатор 1 мас.ч.) по ГОСТ 14041-91 в изотермических условиях показывает, что все исследованные образцы повышают термостабильность ПВХ. Наиболее высокие значения термостабильности ПВХ-композиции достигнуты при молярном соотношении кальций-цинковых солей 1,5:0,5 (рисунок 1), поэтому для дальнейшего применения использовали именно указанное соотношение.



Рисунок 1. Влияние молярного соотношения пальмитатов кальций-цинка на термостабильность ПВХ при 160 °С:  
 1 – соли Ca : соли Zn = 1,25:0,75; 2 – соли Ca : соли Zn = 1,5:0,5;  
 3 – соли Ca : соли Zn = 1:1

С целью повышения функциональности стабилизатора в среде кальций-цинковых солей пальмитиновой кислоты получали монопальмитат глицерина (смазка) для дальнейшего достижения максимальной эффективности при переработке ПВХ-композиций.

Взаимодействие пальмитиновой кислоты с глицерином проводили при эквимолярном соотношении исходных реагентов в присутствии кальций-цинковых солей пальмитиновой кислоты. Синтез вели до достижения кислотного числа 5-10 мг КОН/г при температуре 160-170 °С.

На втором этапе исследований определяли оптимальное соотношение кальций-цинковых солей пальмитиновой кислоты и монопальмитата глицерина, использованного в качестве смазки. Эксперименты проводили в эталонном образце – промышленная непластифицированная композиция оконного профиля на основе ПВХ С 6669 ПЖ, содержащая гидрофобный мел, термостабилизатор, диоксид титана, смесь технологических смазок, модификаторов перерабатываемости, текучести в сбалансированных соотношениях.

## Результаты и обсуждение

Полученные зависимости эффективной вязкости (рисунок 2) и термостабильности (рисунок 3) от содержания в составе многофункционального стабилизатора монопальмитата глицерина показывают, что последний приводит к существенному снижению эффективной вязкости и повышению термостабильности ПВХ-композиции.



Рисунок 2. Зависимость эффективной вязкости ( $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ПВХ–композиции от содержания в многофункциональном стабилизаторе монопальмитата глицерина



Рисунок 3. Зависимость термостабильности ( $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ПВХ-композиции от содержания в многофункциональном стабилизаторе монопальмитата глицерина

Анализ результатов показал, что разработанный многофункциональный стабилизатор на основе пальмитата кальций-цинка способствует снижению вязкости.

Введение в ПВХ-композицию многофункционального стабилизатора, полученного при молярном соотношении пальмитат кальция : пальмитат цинка : монопальмитат глицерина равным 1,5:0,5:0,5, позволяет улучшить перерабатываемость материалов.



Оценка влияния содержания монопальмитата глицерина в многофункциональном стабилизаторе позволила установить, что разработанная рецептура позволяет повысить термостабильность ПВХ-композиций без ухудшения технологических свойств. Использование многофункционального стабилизатора в рецептуре профильно-погонажных изделий не приводило к снижению его физико-механических характеристик, что подтверждает сбалансированность его состава (таблица 1).

Таблица 1. Результаты испытаний профильно-погонажных изделий (Содержание стабилизатора 4 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ)

Наименование показателя	Многофункциональный стабилизатор	ТУ 5772-215-0020-3312-02
Твердость, определяемая вдавливанием стального шарика диаметром 3 мм при усилии 1 кгс/мм, не более	0,12	0,14
Упругость, %, не менее	76	50
Продольная усадка, %, не более	0,25	0,4
Водопоглощение по массе, %, не более	0,06	1
Температура хрупкости, °С, не выше	минус 41	минус 40

Таким образом, установлено оптимальное соотношение кальций-цинковых солей пальмитиновой кислоты и монопальмитата глицерина в многофункциональном стабилизаторе, обеспечивающее высокие технологические свойства ПВХ-композиций при сохранении основных физико-механических и эксплуатационных характеристик ПВХ-изделий.

Нами также исследовано влияние вторичных стабилизаторов на термостабилизирующую эффективность разработанного многофункционального стабилизатора в ПВХ-композиции при содержании стабилизатора 1 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ С 7059М. В качестве вторичных стабилизаторов использовали тринонилфенилфосфит (фосфит НФ) и дипентаэритрит (ДПЭТ).

На рисунке 4 представлены зависимости термостабильности ПВХ-композиции от содержания вторичных стабилизаторов в составе многофункционального стабилизатора.

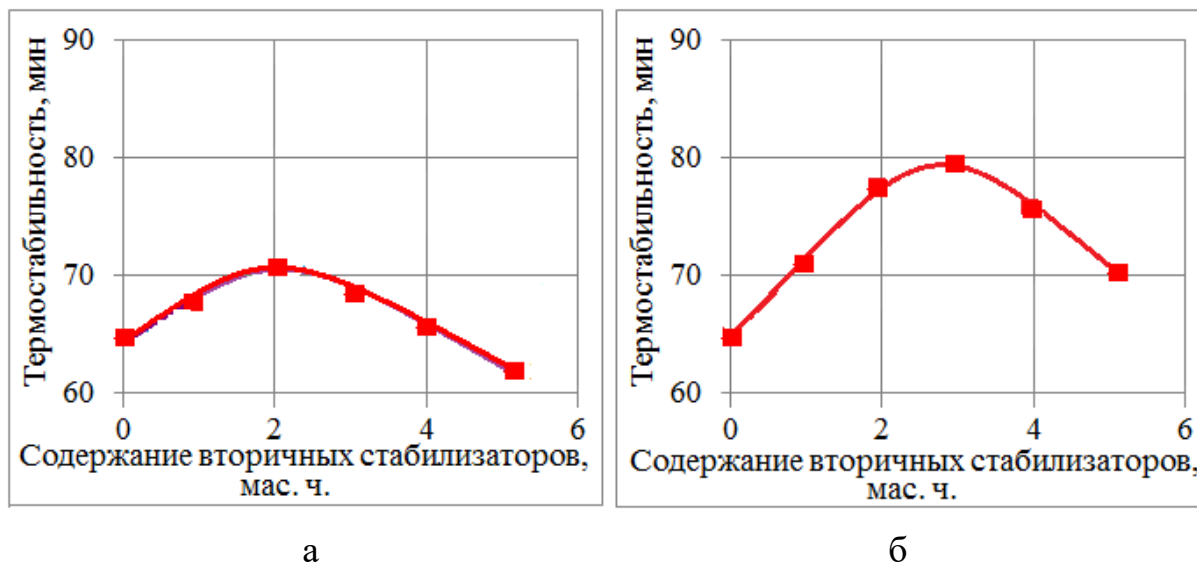


Рисунок 4. Зависимость термостабильности ПВХ-композиции от содержания вторичных стабилизаторов в многофункциональном стабилизаторе ( $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ): а – фосфит НФ; б – ДПЭТ

При введении в состав многофункционального стабилизатора вторичных стабилизаторов термостабильность ПВХ-композиции повышается, наибольший эффект достигается при дозировке: 2 мас.ч. – фосфита НФ, 3 мас.ч. – ДПЭТ на 100 мас.ч. многофункционального кальций-цинкового стабилизатора.

Эффективность действия вторичных стабилизаторов дополнительно оценивали по показателю цветостойкости, позволяющему косвенно судить о времени сохранения материалом первоначального цвета при ускоренном старении, а также сохранении физико-механических и эксплуатационных показателей (рисунок 5).

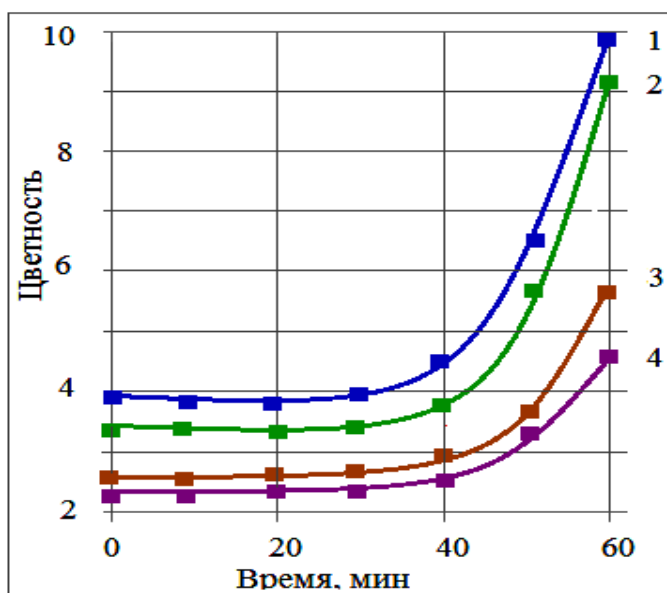


Рисунок 5. Влияние различных вторичных стабилизаторов на изменение цветостойкости ПВХ-пленок в процессе термообработки при 180 °С:  
 1 – многофункциональный стабилизатор; 2 – многофункциональный стабилизатор + ДПЭТ; 3 – многофункциональный стабилизатор + фосфит НФ; 4 – модифицированный многофункциональный стабилизатор

Результаты исследований показывают положительный эффект от использования вторичных стабилизаторов в повышении цветостойкости пленок.

С учетом всего вышеизложенного на основе многофункционального стабилизатора (таблица 2) была создана модифицированная рецептура (таблица 3), содержащая в составе вторичные стабилизаторы: 2 мас.ч. – фосфита НФ, 3 мас. ч. – ДПЭТ на 100 мас. ч., которая отличается повышенными значениями термостабильности и цветостойкости.

Таблица 2. Характеристики многофункционального стабилизатора

Наименование показателя	Многофункциональный стабилизатор
Массовая доля кальция, %	3,03
Массовая доля цинка, %	1,64
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,992
Температура вспышки, °С	194
Кислотное число, мг КОН/г	6,2
Массовая доля летучих веществ, %	1,6
Термостабильность ПВХ при 160 °С, мин	65
Цветостабильность пленки из ПВХ при 180 °С, мин	30

Таблица 3. Характеристики модифицированного многофункционального стабилизатора

Наименование показателя	Модифицированный многофункциональный стабилизатор
Массовая доля кальция, %	2,55
Массовая доля цинка, %	1,31
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,990
Температура вспышки, °С	197
Кислотное число, мг КОН/г	5,8
Массовая доля летучих веществ, %	1,3
Термостабильность ПВХ при 160 °С, мин	94
Цветостабильность пленки из ПВХ при 180 °С, мин	40

### Выводы

Таким образом, проведенный комплекс исследований показывает многофункциональность действия новых стабилизаторов на основе кальций-цинковых солей пальмитиновой кислоты. Вторичные стабилизаторы: тринонилфенилфосфит и дипентаэритрит значительно повышают их эффективность в обеспечении термостабильности и цветостойкости поливинилхлоридных композиций. Наиболее сбалансированным составом многофункционального стабилизатора на основе солей пальмитиновой кислоты является модифицированная рецептура.

### Список используемых источников

- 1 Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
- 2 Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979. 272 с.
- 3 Старение и стабилизация полимеров /под ред. М. Н. Левантовской. М.: Химия, 1964. 347 с.

4 Горбунов Б. Н., Гуревич Я. М., Маслова И. П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1984. 367 с.

5 Stabilization of plasticized polyvinyl chloride by 3-mercapto-1,2,4-triazine-5-one derivatives /F.Ch. Karimov [and oth.] // Oxidation Communications. 1997. Т. 20. № 2. pp. 286-289.

6 Стабилизаторы поливинилхлорида Наука и эпоха: монография / Г. К. Аминова [и др.]; под общ. ред. проф. О.И. Кирикова. М.-Воронеж, 2012. С. 277-297.

7 Основные поливинилхлоридные композиции строительного назначения /А. К. Мазитова, Г. К. Аминова, Р. Ф. Нафикова, Р. Я. Дебердеев. Уфа, 2013. 130 с.

8 Разработка функциональных добавок для поливинилхлоридных композиций строительного назначения /А. К. Мазитова [и др.] // Промышленное производство и использование эластомеров. 2015. № 2. С. 27-31.

9 Испытание рецептур ПВХ-композиций строительного назначения на основе новых добавок / А. Р. Маскова [и др.] // Промышленное производство и использование эластомеров. 2015. № 3. С. 11-15.

10 Homogenous stabilizer compositions for vinyl halide polymers / E. R. Quinn пат 4743397 США, МКИ4 С 09 К 15/32; заявл. 17.11.1986; опубл. 10.05.1988.

11 Stabilisierungsmittel für Vinylchloridpolymerisate / G. Marx заявка № 3708711 ФРГ, МКИ4 С 08 L 27/6; заявл. 18.03.1987; опубл. 06.10.1988.

12 Stabilization of PVC bodies / J. H. Choi, L. E. Fortner, J. J. Mottine пат 4584241 США. МКИ В 32 В 15/00, Н 01 В 7/00; заявл. 6.04.1984; опубл. 22.04.1986.

## References

1 Uilki Ch., Sammers Dzh., Daniels Ch. Polivinilhlорid. SPb.: Professija, 2007. 728 s. [in Russian].

- 2 Minsker K. S., Fedoseeva G. T. Destrukcija i stabilizacija polivinilhlorida. M. Himija, 1979. 272 s. [in Russian].
- 3 Starenie i stabilizacija polimerov /pod red. M. N.Levantovskoj. M.: Himija, 1964, 347 s. [in Russian].
- 4 Gorbunov B. N., Gurevich Ja. M., Maslova I. P. Himija i tehnologija stabilizatorov polimernyh materialov. M.: Himija, 1984. 367 s. [in Russian].
- 5 Stabilization of plasticized polyvinyl chloride by 3-mercapto-1,2,4-triazine-5-one derivatives /F.Ch. Karimov [and oth.] // Oxidation Communications. 1997. T. 20. № 2. S. 286-289. [in English].
- 6 Stabilizatory polivinilhlorida /Aminova G. K. [i dr.] / Nauka i jepoha: monografija. Pod obshhej redakciej professora O.I. Kirikova. Moskva; Voronezh, 2012. S. 277-297. [in Russian].
- 7 Osnovnye polivinilhloridnye kompozicii stroitel'nogo naznachenija /A. K. Mazitova, G. K. Aminova, R. F. Nafikova, R. Ja. Deberdeev. Ufa, 2013. 130 s. [in Russian].
- 8 Razrabotka funkcional'nyh dobavok dlja polivinilhloridnyh kompozicij stroitel'nogo naznachenija /Mazitova A. K. [i dr.] // Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie jelastomerov. 2015. № 2. S. 27-31. [in Russian].
- 9 Ispytanie receptur PVH-kompozicij stroitel'nogo naznachenija na osnove novyh dobavok /Maskova A. R. [i dr.] // Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie jelastomerov. 2015. № 3. S. 11-15. [in Russian].
- 10 Homogenous stabilizer compositions for vinyl halide polymers / E. R. Quinn pat 4743397 SShA, MKI4 S 09 K 15/32.; zajavl. 17.11.1986; opubl. 10.05.1988. [in English].
- 11 Stabilisierungsmittel für Vinylchloridpolymerisate / G. Marx zajavka № 3708711 FRG, MKI4 S 08 L 27/6.; zajavl. 18.03.1987; opubl. 06.10.1988. [in Germany].
- 12 Stabilization of PVC bodies / J. H. Choi, L. E. Fortner, J. J. Mottine pat 4584241 SShA. MKI V 32 V 15/00, N 01 V 7/00.; zajavl. 6.04.1984; opubl. 22.04.1986. [in English].

## Сведения об авторах

### About the authors

Файзуллина Г. Ф., аспирант кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

G. F. Faizullina, Postgraduate Student of the Chair «Applied and natural science disciplines» FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Маскова А. Р., канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A. R. Maskova, Candidate of Engineering Sciences, Associate professor of the Chair «Applied and natural science disciplines» FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Аминова Г. К., д-р хим. наук, профессор кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

G. K. Aminova, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair «Applied and natural science disciplines» FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Мазитова А. К., д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой «Прикладные и естественнонаучные дисциплины» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A. K. Mazitova, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Chair «Applied and natural science disciplines» FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: asunasf@mail.ru