

Хлорированные парафины (ХП) являются эффективными вторичными пластификаторами полимерных материалов. Введение их в полимерные рецептуры до 40-50% (от массы пластификаторов) снижает стоимость ПВХ материалов и уменьшает их горючесть [1]. Однако хлорированные парафины характеризуются низкой собственной термостабильностью. При хранении и переработке они разлагаются под действием тепла, света, кислорода воздуха, влаги и др. факторов с образованием соединений, таких как, хлор, хлористый водород, фосген, органические кислоты [2]. Термическое разложение катализируется кислотами, поэтому дальнейшая термодеструкция протекает автокаталитически. При применении хлорпарафинов важное значение имеет также сохранение его цвета, как в процессе переработки пластифицированного ими поливинилхлорида, так и при эксплуатации готового изделия. В ряде случаев недостаточная цветостабильность препятствует расширению сферы применения ХП. Термическая и термоокислительная деструкция хлорированных углеводородов может быть значительно уменьшена введением различных стабилизаторов, таких как эпоксидные соединения (ЭС), карбоксилаты  $Me_2+$ , соединения фенольного типа, органические фосфиты и др. Известно, что соединения фенольного типа (СФТ) – производные ароматических углеводородов широко применяются в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции. Основная функция – подавление каталитического действия  $O_2$  воздуха при энергетических воздействиях на полимеры и пластификаторы. Введение СФТ в сочетании с термостабилизаторами (ТС), эпокси- и фосфорсодержащими соединениями способствует получению светлых материалов. Эпоксидные соединения обладают способностью предотвращать или существенно ослаблять вредное влияние при распаде хлорпарафинов многих химических агентов ( $HCl$ ,  $O_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $ROOH$  и др.) Органические фосфиты (ОФ) являются составной частью большого числа промышленных полимерных стабилизаторов, их относят к группе ингибиторов реакции дегидрохлорирования ПВХ, поскольку ОФ снижает константу скорости элиминирования  $HCl$  [3-6]. При индивидуальном применении вышеуказанных соединений обычно не достигается достаточно высокий стабилизирующий эффект, поэтому в работе изучено стабилизирующий эффект при использовании смеси стабилизаторов, действующие по различным механизмам, каждый из которых прямо или косвенно оказывает благоприятное влияние на стабильность. Для стабилизации хлорпарафинов использовали следующие известные промышленные образцы стабилизаторов: стеарат кальция, дифенилолпропан (ДФП), эпоксидная смола марки ЭД-20, тринионилфенилфосфит (ТНФФ) и их двух- или трехкомпонентные композиции. Стабилизаторы и композиции стабилизаторов вводились в хлорпарафины в количестве 3 мас.ч. на 100 мас.ч. хлорпарафина. В работе были использованы хлорированные парафины марки ХП-470, производства «Каустик» г. Волгоград, хлорированные парафины,

полученные на Стерлитамакском ОАО «Каустик» хлорированием отходов производства олигомеризации этилена -  $\alpha$ -олефинов фракции C14-C32 до степени хлорирования 47 мас. %. Термоокислительную стабильность определяли по методике приведенной в работе [7]. Цветность ХП определяли по ГОСТ 14871-76. Термостабильность определяли в пересчете на отщепленный HCl за 4 часа при температуре 175°C. В таблице 1 приведены результаты исследований термо- и цветостабильности хлорированных парафинов. Влияние стабилизаторов на скорость термоокислительного дегидрохлорирования хлорированных  $\alpha$ -олефинов при температуре 175°C показано на рис.1. Как видно из полученных данных (табл.1) количество выделившегося HCl больше при введении индивидуальных стабилизаторов №1-4, при этом наблюдается значительное потемнение ХП. Среди исследованных композиций стабилизаторов более выраженное термо- и цветостабилизирующее действие проявляют композиции № 7-8, при их введении практически предотвращается выделение HCl и сохраняется цвет ХП. Двухкомпонентные стабилизирующие композиции № 5-6 также мало уступают по эффективности трехкомпонентным композициям № 7-8. Аналогичная закономерность наблюдается и при изучении влияния стабилизаторов на скорость термоокислительного дегидрохлорирования хлорированных  $\alpha$ -олефинов (рис.1). Дегидрохлорирование хлорированных  $\alpha$ -олефинов при использовании индивидуальных стабилизаторов (№ 1-4) протекает с заметной скоростью, в то время как введение композиций № 7-8 в значительной степени подавляют термоокислительное разложение. Рис. 1 - Влияние стабилизирующих композиций на скорость термоокислительного дегидрохлорирования хлорированных  $\alpha$ -олефинов, T=175°C, расход воздуха 3,3 л/ч: 1 - композиция № 8; 2 - композиция № 7; 3 - композиция № 6; 4- композиция № 4; 5 - композиция № 3; 6 - композиция № 2; 7 - стабилизатор отсутствует (номера композиций соответствуют порядковому номеру композиций в табл.1)

Таблица 1 - Результаты исследований по стабилизации хлорпарафинов №

Стабилизатор	Содержание стабилизатора, мас.ч./ 100 хлорпарафина	Термостабильность в пересчете на отщепленный HCl, % мас.*	Цветность после прогрева в течение 4 ч. при 160°C (по йодной шкале)
ХП-470 хлорированные $\alpha$ -олефины	1 Без добавок	0,2	0,4 80 95 2
Стеарат цинка	3,0	0,18 0,37	90 100 3 ЭД-20 3,0 0,12 0,25 60 80 4 ТНФФ 3,0 0,16 0,29 45 60 5 ЭД-20 ДФП 2,5 0,5 0,08 0,15 30 45 6 ТНФФ ДФП 2,5 0,5 0,09 0,29 35 50
7 Стеарат цинка ЭД-20 ДФП	0,5 2,0 0,5 0,04 0,08	25 35 8 ТНФФ ЭД-20 ДФП	0,5 2,0 0,5 0,02 0,07 25 35

Из полученных данных следует, что эффективная стабилизация ХП достигается с помощью совместного применения соединений различных классов, в частности фенольного типа, эпоксидного соединения, органического фосфита и металлсодержащего стеарата. При сочетании этих стабилизаторов наблюдается синергический эффект по термостабильности и цветостойкости образцов ХП, что определяет целесообразность их практического

использования. Поведение стабилизированного (композицией №8) хлорированного парафина марки ХП-470 было изучено в промышленных ПВХ рецептурах линолеума. Для сравнения исследованы образцы пластиков линолеума с использованием ХП-470 без добавки стабилизирующей композиции. Хлорпарафины в промышленные рецептуры верхнего, среднего, нижнего слоев линолеума вводили до 50% взамен пластификатора диоктилфталата (ДОФ). Компоненты композиции перемешивали в течение 45 мин. при температуре 90°C, затем получали образцы пластиков на лабораторных вальцах марки ПД 320 в течение 5 мин. при температуре 162-160°C. базом были получены образцы пластиков с использованием хлорпарафиновой стабилизации хлорированных углеводородов. Физико-механические показатели полученных ПВХ пластиков анализировали по соответствующим стандартам предприятия, термостабильность по ГОСТ 14041-91; показатель текучести расплава по ГОСТ 11645-73, цветостабильность определяли по времени до первого изменения цвета пленки при температуре 160°C. Результаты испытаний пластиков верхнего, среднего и нижнего слоев линолеума, в сравнении с результатами испытаний контрольных образцов, приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты испытаний пластиков линолеума

Наименование показателей	Нормы СТП 6-01-08-101-99							Содержание ХП-470 смеси пластификаторов ДОФ+ХП-470, % (К)																			
	20	20	30	40	50	1	2	3	4	5	6	7															
Нижний слой линолеума																											
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup> , н.м.	Вдоль 75	117	113	95	91	100	93	102	92	108	101					Вдоль 75	109	104									
Относительное удлинение, %, н.м.	Вдоль 75	130	122	124	118	122	114	119	11	ПТР, г/10мин. Р= 16,6кгс, Т= 180°C не норм.				29	48	45	42	42									
Объемная масса (плотность), г/см <sup>3</sup>	1,6+0,4	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	Окончание табл. 2							1	2	3	4	5	6	7						
Термо- стабильность при 180°C, мин	не норм.														15	25	22	20	20								
Средний слой линолеума																											
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup> , н.м.	Вдоль 100	100	104	100	109	106	116	112	118	113	129	120					Вдоль 100	161	150	194	183	192	185	182	170	183	170
Относительное удлинение, %, н.м.	Вдоль 100	100	161	150	194	183	192	185	182	170	183	170	ПТР, г/10мин. Н= 16,6кгс, Т= 180°C не норм.				50	67	58	55	53						
Термо- стабильность, при 180°C, мин.	не норм.														21	41	37	35	33								
Время до первого изменения цвета, Т=160°C, мин.	не норм.														20	85	80	75	70								
Верхний слой линолеума																											
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup> , н.м.	вдоль 100	поперек 100	190	170	228	187	242	197	256	205	261	211					вдоль 175	поперек 175	185	182	226	205	233				
Относительное удлинение, %, н.м.	вдоль 175	поперек 175	223	230	220	228	215	ПТР, г/10мин. Н= 16,6кгс, Т=180°C не норм.				27	23	25	20	27											
Термостабиль-ность, при 180°C, мин.	не норм.														50	63	59	57	55								
Время до первого изменения цвета, Т=160°C, мин.	не норм.														20	80	75	75	70								

Из приведенных в таблице 2-4 данных видно, что стабилизированный образец ХП-470 без ухудшения физико-механических и технологических свойств пластика способен заменить до 50% ДОФ в рецептурах линолеума. Применение стабилизированного ХП-470 оказалось весьма ценным с точки зрения предупреждения появления окраски поливинилхлоридных пластиков при

вальцевании и нагревании, а также для сохранения физико-механических свойств пластифицированного поливинилхлорида. Время до первого изменения цвета ПВХ пластикатов полученных с использованием стабилизированных образцов хлорпарафинов (при введении 40-50 %) составляет не менее 65 мин., при использовании в рецептурах, не стабилизированного хлорпарафина появление окраски пластикатов наблюдается уже через 20 мин. даже при 20 %-ной замене ДОФ. Естественно появление окраски ПВХ пластика резко ограничивает возможность увеличения доли хлорпарафинов в бинарной смеси пластификаторов в композициях. В целом применение стабилизированного ХП-470 позволило увеличить его долю в смеси пластификаторов и получать поливинилхлоридные пластикаты, которые, практически оставались бесцветными после испытания в указанных условиях. Таким образом, испытание стабилизированного образца ХП-470 в промышленных ПВХ рецептурах линолеума показало реализацию известного эффекта «эхо-стабилизации», суть которого состоит в том, что эффективная стабилизация ПВХ в отношении реакции элиминирования HCl осуществляется через стабилизацию пластификатора от термоокислительного распада, т.е. стабилизация пластификатора автоматически вызывает стабилизацию ПВХ [8]. В результате проведенных исследований можно констатировать, что двух- или трехкомпонентные композиции стабилизаторов на основе дифенилолпропана, тринилфенилфосфита, эпоксидной смолы ЭД-20 и стеарата цинка проявляют синергическое стабилизирующее действие, препятствуют потере термо- и цветостабильности хлорсодержащих углеводородов, исключая тем самым проявление второго, более катастрофического процесса дегидрохлорирования и могут успешно использоваться для стабилизации хлорированных парафинов и промышленных ПВХ композиций.