

Р. Ф. Нафикова, Р. Р. Даминев, А. В. Опаркин,
Д. Ш. Калинина, Т. Р. Дебердеев

СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ХЛОРПАРАФИНОВ

Ключевые слова: хлорированные парафины, стабилизатор, поливинилхлорид, термостабильность, эпоксидная смола, стеарат цинка, тринонилфенилфосфит, дифенилолпропан.

Разработаны стабилизирующие композиции для стабилизации хлорпарафинов. Эффективность использования стабилизированного образца хлорированного парафина оценена в промышленных ПВХ рецептурах линолеума.

Key words: viscosimetric measurements, shear fracture, thermal dehydrochlorination, thermal stability

Change of inherent viscosity and thermal stability of samples of PVC after VSTI is studied. The reasons of intensification of degradation processes of the PVC subjected to intensive force actions such as shearing pressure in case of increased temperatures are designated.

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 доста-

точно 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, тринонилфенилфосфит (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 - α -олефинов фракции $C_{14}-C_{32}$ 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 $175^\circ C$. В таблице 1 приведены результаты исследований термо- и цветостабильности хлорированных парафинов. Влияние стабилизаторов на скорость термоокислительного дегидрохлорирования хлорированных α -олефинов при температуре $175^\circ C$ 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 α -олефинов (рис.1). Дегиро-

хлорирование хлорированных α -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.

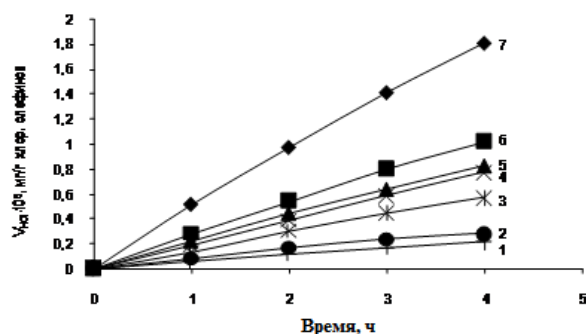


Рис. 1 - Влияние стабилизирующих композиций на скорость термоокислительного дегидрохлорирования хлорированных α -олефинов, $T=175^{\circ}\text{C}$, расход воздуха 3,3 л/ч: 1 - композиция № 8; 2 - композиция № 7; 3 - композиция № 6; 4 - композиция № 4; 5 - композиция № 3; 6 - композиция № 2; 7 - стабилизатор 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 α -олефины	ХП-470	хлорированные α -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 металлосодержащего 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 $162-160^{\circ}\text{C}$. 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 ² , н.м.	Вдоль 75 Поперек 75	117 113	95 91	100 93	102 92	108 101
Относительное удлинение, %, н.м.	Вдоль 75 Поперек 75	109 104	130 122	124 118	122 114	119 11
ПТР, г/10 мин. Р= 16,6 кгс, Т= 180°C	не норм.	29	48	45	42	42
Объемная масса (плотность), г/см ³	1,6+0,4	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

Термостабильность при 180°C, мин	не норм.	15	25	22	20	20
Средний слой линолеума						
Прочность при разрыве, кгс/см ² , н.м	Вдоль 100 Поперек 100	104 100	109 106	116 112	118 113	129 120
Относительное удлинение, %, н.м.	Вдоль 100 Поперек 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
Термостабильность, 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 ² , н.м.	вдоль 100 поперек 100	190 170	228 187	242 197	256 205	261 211
Относительное удлинение, %, н.м.	вдоль 175 поперек 175	185 182	226 205	233 223	230 220	228 215
ПТР, г/10мин. Н= 16,6кгс, Т=180°C	не норм.	27	23	25	20	27
Термостабильность, 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 предупре-

ждения появления окраски поливинилхлоридных пластикатов 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 65мин., 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 синергические 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.

Литература

1. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. - М.: Химия, 1979. - 272 с.
2. Короткевич С.Х. и др. Химическая промышленность за рубежом. - 1975. - №7. - С.80.
3. С.С. Федеева и др. Пластические массы. - 1979. - №6. - С.20.
4. К.С. Минскер, И.К. Пахомова и др. Высокомолекулярные соединения. - 1970. - Т. XII, № 10. - С. 2307.
5. Но Б. И., Зотов Ю.Л. и др. Пластические массы. - 2004. - №2. - С.400.
6. Минскер К.С., Колесов С.В., Иванова С.Р. Высокомолекулярные соединения. - 1982. - Т. XXIV, №11. - С. 2329.
7. Нафикова Р.Ф., Мазина Л.А. и др. Пластические массы. - 2006. - № 11. - С.43-44.
8. Минскер К.С., Абдуллин М.И. оклады АН СССР. - 1982. - Т.263, №1. - С.140-143.