
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-298-310>



УДК 661.1 + 547.426

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Синтез стабилизаторов на основе глицеридов
монокарбоновых кислот для промышленных хлорпарафинов**

Ю.А. Зотов[✉], Д.М. Заправдина, Е.В. Шишкин, Ю.В. Попов

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: ylzotov@mail.ru

Аннотация

Цели. Разработать новые эффективные термостабилизаторы на основе сложных эфиров глицерина монокарбоновых кислот для промышленных хлорпарафинов. Найти оптимальное соотношение действующих веществ стабилизирующей композиции обеспечивающее максимальное термостабилизирующее действие.

Методы. Оценку термостабилизирующего действия исследуемых образцов на хлорированные парафины проводили по стандартной методике определения термостабильности жидких хлорпарафинов в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода. Количественный и качественный анализ полученных смесей глицеридов монокарбоновых кислот проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа.

Результаты. Получены и идентифицированы глицериды монокарбоновых кислот (олеиновой, октановой, гексановой и пропионовой кислот), определены составы образующихся смесей моно-, ди- и триэфиров. Определено стабилизирующее действие полученных смесей глицеридов монокарбоновых кислот в количестве 0.5–2 мас. ч. на 100 мас. ч. нестабилизированного промышленного хлорпарафина марки ХП-30. Исследовано совместное использование глицеридов монокарбоновых кислот с кальцийсодержащими соединениями в качестве комплексного стабилизатора с мольным соотношением эфиры/Са 0.93–0.86/0.07–0.14 соответственно. Хлорпарафин ХП-470,

стабилизированный разработанным комплексным стабилизатором, успешно использован в поливинилхлоридной композиции для кабельного пластика марки ОМ-40. **Выводы.** Предложен вариант комплексного стабилизатора для хлорпарафинов на основе российского сырья для импортозамещения, расширяющий ассортимент эффективных стабилизаторов хлорорганических веществ. Установлено, что глицериды монокарбоновых кислот проявляют термостабилизирующее действие на промышленные хлорпарафины. Обнаружена взаимосвязь длины углеводородного заместителя карбоновой кислоты в сложном эфире на термостабилизирующее действие. С увеличением числа атомов углерода в углеводородном заместителе карбоновой кислоты термостабилизирующая способность снижается. Установлена минимальная достаточная концентрация глицеридов карбоновых кислот 0.05 ± 0.005 моль/кг, выше которой не наблюдается увеличение термостабилизирующего действия на хлорпарафин. Найдено синергическое соотношение компонентов стабилизирующей смеси по термостабильности: глицериды монокарбоновых кислот/кальцийсодержащие соединения, равное $0.85\text{--}0.9/0.15\text{--}0.1$.

Ключевые слова: хлорпарафины, термостабильность, этерификация, сложные эфиры глицерина, глицерат кальция

Для цитирования: Зотов Ю.А., Заправдина Д.М., Шишкин Е.В., Попов Ю.В. Синтез стабилизаторов на основе глицеридов монокарбоновых кислот для промышленных хлорпарафинов. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(4):298–310. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-298-310>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis of stabilizers based on glycerides of monocarboxylic acids for industrial chloroparaffins

Yuriy L. Zotov✉, Daria M. Zapravdina, Evgeniy V. Shishkin, Yuriy V. Popov

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: ylzotov@mail.ru

Abstract

Objectives. The study aimed to develop new effective heat stabilizers based on glycerol esters of monocarboxylic acids for industrial chlorinated paraffins and to select of the optimal ratio of active ingredients in the stabilizing composition in order to provide the maximum thermostabilizing effect.

Methods. The thermostabilizing effect of the studied samples on chlorinated paraffins was evaluated according to the standard method for determining the thermal stability of liquid chlorinated paraffins in terms of the mass fraction of split off hydrogen chloride. Quantitative and qualitative analysis of the obtained mixtures of monocarboxylic acid glycerides was carried out using chromato-mass spectrometry.

Results. Glycerides of monocarboxylic acids (oleic, octanoic, hexanoic, and propionic acids) were obtained and identified, and the compositions of the resulting mixtures of mono-, di- and triesters were determined. The stabilizing effect of the obtained mixtures of glycerides of monocarboxylic acids in the amount of 0.5–2.0 wt parts per 100 wt parts of unstabilized industrial chlorinated paraffin CP-30 was determined. The combined use of glycerides of monocarboxylic acids

with calcium-containing compounds as a complex stabilizer with a molar ratio of esters/Ca 0.93–0.86/0.07–0.14, respectively, was investigated. Chloroparaffin CP-470, stabilized by the developed complex stabilizer, was successfully used in a polyvinyl chloride composition for cable compound of the brand OM-40.

Conclusions. A proposed variant of a complex stabilizer for chlorinated paraffins based on Russian raw materials for import substitution will expand the range of effective stabilizers for organochlorine substances. Glycerides of monocarboxylic acids are shown to exhibit a thermostabilizing effect on industrial chlorinated paraffins. The relationship between the length of the hydrocarbon substituent of the carboxylic acid in the ester and the thermostabilizing effect is obtained. With an increase in the number of carbon atoms in the hydrocarbon substituent of the carboxylic acid, the heat-stabilizing ability decreases. The minimum sufficient concentration of glycerides of carboxylic acids was 0.05 ± 0.005 mol/kg, above which no increase in the thermostabilizing effect on chloroparaffin was observed. A synergistic ratio of the components of the stabilizing mixture in terms of thermal stability—glycerides of monocarboxylic acids/calcium-containing compounds—was found equal to 0.85–0.9/0.15–0.1.

Keywords: chloroparaffins, thermal stability, esterification, glycerol esters, calcium glyceroxide

For citation: Zotov Yu.L., Zapravdina D.M., Shishkin E.V., Popov Yu.V. Synthesis of stabilizers based on glycerides of monocarboxylic acids for industrial chloroparaffins. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):298–310 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-298-310>

ВВЕДЕНИЕ

Хлорированные парафины являются много-тоннажными продуктами промышленности органического синтеза. Хлорированные парафины используются в качестве вторичных пластификаторов для полимерных композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ) и частично заменяют первичные пластификаторы, такие как фталаты и сложные фосфатные эфиры. Использование хлорированных парафинов позволяет повысить огнестойкость и низкотемпературную прочность полимерных изделий [1]. Хлорпарафины широко используются при производстве кабельных материалов, стеновых панелей, обувного пластика и других изделий. Однако хлорпарафины подвержены термическому разложению. Технологические температуры переработки поливинилхлорида могут превышать 200 °С, что приводит к разложению хлорпарафинов, с выделением газообразного хлористого водорода, который, как известно [2], является инициатором процесса дегидрохлорирования хлорорганических соединений.

Для предотвращения процесса термодеструкции хлорпарафинов, входящих в состав ПВХ-композиции, требуется применение стабилизаторов для повышения собственной термостабиль-

ности. Хлорпарафины традиционно стабилизируют эпоксидными соединениями, такими как эпоксидированное соевое масло или эпоксидированные смолы (ЭД-20) [3, 4]. В качестве стабилизаторов используются, например, смеси, содержащие производные пиперидина с фосфорными эфирами [5], алифатический кетон с бензиламином, алифатическим амином или аминспиртом, [6], эфиры фосфорной кислоты с глицерином [7], адамантилсодержащие производных имидовых кислот с эпоксидированным соевым маслом [8]. Также в качестве термостабилизаторов используют акцепторы хлористого водорода, например, соли алифатических карбоновых кислот с числом атомов углерода в цепи $C_{10}-C_{23}$ и щелочноземельного металла II группы периодической таблицы [9, 10]. Таким образом, достигается более выраженное термостабилизирующее действие, как за счет известного явления синергизма [11], так и за счет химических процессов, протекающих при термостабилизации с разными скоростями и с разной последовательностью вступления в реакцию разных солей.

Развитие технологий получения биодизельного топлива путем переэтерификации растительных масел метанолом (или другими спиртами) привело к появлению на рынке значительного количества глицерина, который образуется в

качестве побочного продукта [12]. В связи с чем стало актуальным применение глицерина в качестве дешевого российского, возобновляемого и экологически чистого сырья для получения продуктов с высокой добавочной стоимостью.

С целью улучшения качества промышленных хлорированных парафинов нами проводится разработка новых комплексных стабилизаторов, на основе сложных эфиров глицерина и кальций-содержащих соединений, которые позволят не только повысить термостабильность исходного хлорпарафина, но и будут благоприятно влиять на физико-механические свойства полимерной композиции и готовых изделий. Поскольку в научнотехнической литературе отсутствуют сведения о стабилизирующем действии глицеридов карбоновых кислот на хлорированные углеводороды исследования в данном направлении имеют практический и научный интерес.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали глицерин (98.5 мас. %, х.ч.), олеиновую кислоту марки «Б-115» (97.4 мас. %, тех.), октановую кислоту (99.5 мас. %, х.ч.), гексановую кислоту (99 мас. %, х.ч.), пропионовую кислоту (99 мас. %, х.ч.), гидроксид кальция (97 мас. %, ч.д.а., использовался после прокалывания при 300 °С в течение 30 мин), толуол нефтяной (99 мас. %, ч.д.а.), хлорпарафин ХП-30 марки А (СТО 00203275-201-2006¹ с изм. 1, 2), производства ХИММЕД и АО «Каустик», Россия. Для проведения исследований термостабилизирующего действия глицеридов монокарбоновых кислот на хлорорганические соединения, хлорпарафин ХП-30 специально синтезировался в производственных условиях и отбирался на производстве после окончания стадии отдувки хлорводорода перед операцией смешения с рецептурным стабилизатором.

Идентификацию продукта, полученного этерификацией глицерина карбоновыми кислотами, проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа на хромато-масс-спектрометре Saturn 2100T (Varian, США) с кварцевой капиллярной колонкой VF-1ms 30 М × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ-носитель – гелий, скорость потока – 1.2 мл/мин; инжектор с делителем потока 1:10; температура инжектора – 280 °С; при программировании температуры капиллярной колонки: начальная температура – 80 °С, время изотермы – 3 мин; конечная

температура – 300 °С, время изотермы – 2 мин; скорость подъема температуры 10 °С/мин; общее время анализа – 30 мин. Детектор – масс-спектрометрический с электронной ионизацией; энергия ионизации – 70 эВ; запись спектров проводили в режиме полного сканирования (SCAN) в диапазоне масс от 40 до 650 Да со скоростью сбора данных 2000 Да/с.

Моноглицерид олеиновой кислоты: масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 356 (3.2) [M]⁺, 339 (23.7), 264 (99.9), 166 (15.7), 137 (24.9), 112 (23.3), 98 (45.9), 83 (31.8), 69 (32.4), 55 (60.3), 41 (55.7). **Диглицерид олеиновой кислоты:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 (11.8), 265 (8.6), 185 (51.2), 129 (99.9), 97 (14.3), 83 (21.4), 69 (28.2), 55 (59.1), 41 (42.4). **Олеиновая кислота:** Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 282 (5.5) [M]⁺, 264 (41.9), 151 (18.9), 123 (24), 111 (30.3), 97 (65), 83 (67.8), 69 (66.4), 55 (99.9), 41 (80).

Моноглицерид октановой кислоты: масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 218 (17.3) [M]⁺, 201 (100), 127 (62.5), 57 (74.9). **Диглицерид октановой кислоты:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 327 (67.2), 242 (18.2), 201 (100), 127 (83.2), 57 (75.3). **Триглицерид октановой кислоты:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 327 (100), 313 (12.2), 242 (17.5), 201 (25.4), 127 (71.5), 57 (57.8). **Октановая кислота:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 144 (13.6) [M]⁺, 126 (10.2), 114 (18.6), 100 (53.2), 73 (75), 60 (100), 55 (58.1), 43 (52.6).

Моноглицерид гексановой кислоты: масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 190 (23.5) [M]⁺, 172 (99.9), 99 (87.3), 71 (49.8), 43 (100). **Диглицерид гексановой кислоты:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271 (99.9), 173 (29.9), 99 (10.3), 43 (13.8). **Триглицерид гексановой кислоты:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271 (7.4), 227 (7.5), 100 (6.7), 99 (99.9), 71 (20.6), 43 (22.8). **Гексановая кислота:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 116 (0.9) [M]⁺, 87 (13.4), 73 (44.5), 60 (100), 41 (19.6).

Моноглицерид пропионовой кислоты: масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 117 (12.7) [M]⁺, 88 (7.2), 61 (14.5), 57 (100). **Диглицерид пропионовой кислоты:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 187 (5.1), 148 (33.9), 131 (99.9), 117 (13.7), 57 (51.6). **Триглицерид пропионовой кислоты:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 187 (5.7), 173 (17.5), 121 (8.1), 117 (14.3), 57 (100). **Пропионовая кислота:** масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 74 (100) [M]⁺, 57 (46.7), 45 (89.3).

ИК-спектры полученного глицерата кальция записывали на воздухе при комнатной температуре на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-6700 (Thermos Scientific, США) в области 400–4000 см⁻¹ с шагом сканирования 0.5 см⁻¹.

¹ <https://www.kaustik.ru/ru/index.php/produktsiya-i-uslugi/khlorporafiny/khlorporafin-khp-30>, дата обращения 25.03.2022 / Accessed March 25, 2022.

Элементный анализ выполняли с помощью анализатора Elementar Vario EL cube (*Abacus Analytical Systems GmbH*, Германия).

Приготовление катализатора

Синтез глицерата кальция [13] осуществляли взаимодействием глицерина с гидроксидом кальция (Схема 1). В реактор, снабженный насадкой Дина-Старка для удаления реакционной воды азеотропной отгонкой, обратным холодильником и верхнеприводной мешалкой, загружали 1.36 моль глицерина, 0.22 моль гидроксида кальция и 30 мл толуола в качестве азеотропообразующего агента. Реакционную массу перемешивали при 450 ± 10 об/мин и кипятили с отбором реакционной воды в насадке Дина-Старка. После отгонки расчетного количества реакционной воды (продолжительность около 7 ч) реакционную массу охлаждали. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием под вакуумом, промывали этанолом до полного удаления непрореагировавшего глицерина и сушили в течение 1 ч при температуре 105°C . Полученный глицерат кальция хранили в эксикаторе под аргоном над твердым NaOH. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3229 сл (OH), 2874 ср (C–H), 2836 сл (C–H), 1128 сл (C–O), 1091 ср (C–O), 3641 (Ca–O), 1370 сл [$\delta(\text{C–O–H})$], 1306 с [$\delta(\text{C–O–H})$]. Элементный анализ: найдено C ($29.9 \pm 3.0\%$), H ($6.0 \pm 0.6\%$) [$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$]; вычислено C (32.4%), H (6.3%).

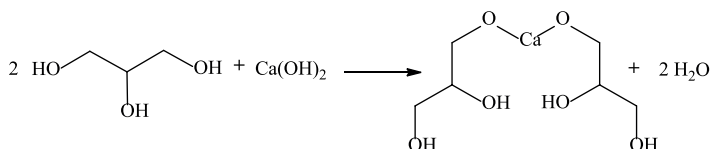


Схема 1. Синтез глицерата кальция.
Scheme 1. Synthesis of calcium glycerolate.

Этерификация глицерина монокарбоновыми кислотами

Взаимодействие глицерина с карбоновыми кислотами (Схема 2) проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, насадкой Дина-Старка для удаления реакционной воды азеотропной отгонкой, термометром и верхнеприводной мешалкой. В реактор загружали глицерин, глицерат кальция, монокарбоновую кислоту и толуол в качестве азеотропообразующего агента (табл. 1). Затем температуру реакционной массы постепенно повышали до начала кипения азеотропа ($85\text{--}110^\circ\text{C}$) и выдерживали при данной температуре в течение 10 ч. По мере протекания реакции образующаяся реакционная вода отгонялась азеотропом с толуолом. После отгонки воды в

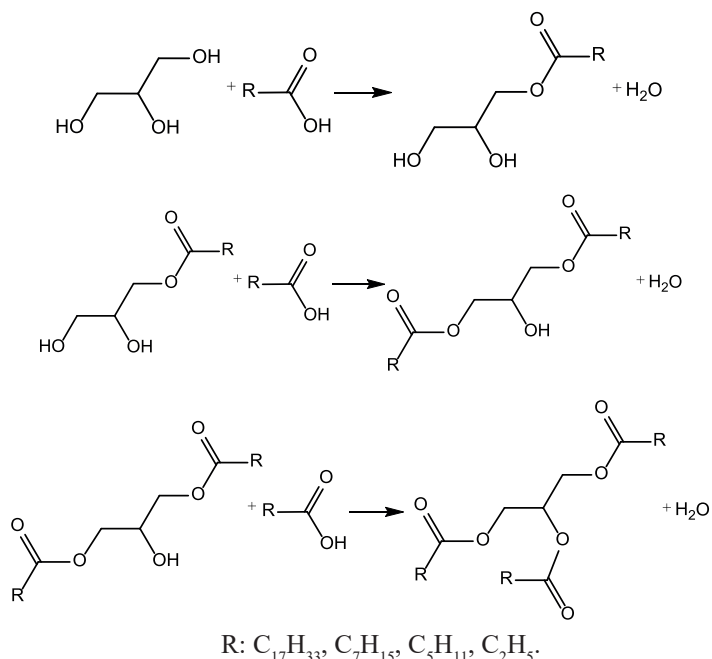


Схема 2. Взаимодействие глицерина с карбоновыми кислотами.

Scheme 2. Interaction of glycerol with carboxylic acids.

количестве приблизительно 1 моль из реакционной массы отгонялся толуол в вакууме водоструйного насоса при температуре 110°C в течение 1 ч. Непрореагировавший глицерин отделяли отстаиванием на делительной воронке.

Методика выделения глицеридов монокарбоновых кислот

После проведения процесса этерификации реакционную массу смешивали с ацетоном в соотношении 1:1 масс. Полученную смесь загружали в реактор и добавляли несколько капель спиртового раствора фенолфталеина. Далее при перемешивании добавляли по каплям 0.1 моль/ дм^3 раствор гидроксида натрия до устойчивой слабо-розовой окраски более 30 с. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием. Затем из центрифугата отгоняли ацетон при атмосферном давлении.

Исследование термостабильности хлорпарафинов

Оценку эффективности полученных образцов в качестве комплексных стабилизаторов проводили по стандартной методике определения термостабильности жидких хлорпарафинов в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода².

² СТО 00203275-201-2006 с изм. 1, 2 [СТО 00203275-201-2006 with amend. 1, 2.]

Таблица 1. Загрузки реагентов для получения комплексных стабилизаторов
Table 1. Loading of reagents for obtaining complex stabilizers

№ образца Sample No.	Исходные реагенты / Starting reagents			
	Глицерин, моль Glycerol, mol	Карбоновая кислота / Carboxylic acid		Глицерат кальция, моль Calcium glyceroxide, mol
		Наименование Name	Кол-во, моль Quantity, mol	
1*	1	Олеиновая Oleic	1	0.015
2*	1	Октановая Octane	1	0.015
3*	1	Гексановая Hexane	1	0.015
4*	1	Пропионовая Propionic	1	0.015
6	1	Олеиновая Oleic	1.13	0.066
7	1	Олеиновая Oleic	1.21	0.104
8	1	Олеиновая Oleic	1.30	1.148
9	1	Октановая Octanoic	1.30	1.148
10	1	Гексановая Hexane	1.30	1.148
11	1	Пропионовая Propionic	1.30	1.148

*Из полученной реакционной смеси выделялись глицериды монокарбоновых кислот по проведенной методике.

*Glycerides of monocarboxylic acids were isolated from the resulting reaction mixture according to the procedure.

В качестве модельных композиций, для испытания стабилизирующего действия добавок была выбрана смесь следующего состава: 100 мас. ч. нестабилизированного хлорпарафина марки ХП-30 и 0.5–2 мас. ч. испытуемой добавки.

Анализируемую смесь в количестве 9.5–10.5 г загружали в пробирку, снабженную насадкой для ввода азота. Пробирку присоединяли к линии подачи азота. Газоотводную трубку насадки соединяли с двумя последовательно соединенными склянками Дрекслея, во вторую из которых предварительно наливали 100 мл дистиллированной воды. Пробирку с анализируемой смесью помещали в заполненную термостатирующей жидкостью баню, предварительно нагретую до 175 ± 2 °С и начинали подачу азота через реометр со скоростью 30 см³/мин. Пробирку выдерживали в течение 4 ч, затем отсоединяли склянку Дрекслея с водой. Полученный водный раствор оттитровывали раствором гидроксида натрия молярной концентрации

$C_{(\text{NaOH})} = 0.01$ моль/дм³ до изменения окраски индикатора.

Термостабильность в пересчете на массовую долю отщепленного HCl (X) в процентах вычисляли по формуле: $X = (V \times 0.0003646 \times 100 \times K)/m$, где V – объем раствора гидроксида натрия молярной концентрации $C_{(\text{NaOH})} = 0.01$ моль/дм³, израсходованный на титрование, см³; 0.0003646 г/см³ – масса HCl, соответствующая 1 см³ раствора гидроксида натрия молярной концентрации $C_{(\text{NaOH})} = 0.01$ моль/дм³; m – масса анализируемой пробы, г; K – коэффициент поправки к раствору гидроксида натрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве термостабилизаторов для промышленных хлорированных парафинов были выбраны сложные эфиры глицерина и монокарбоновых кислот.

Разработан способ [14] этерификации глицерина монокарбоновыми кислотами в присутствии глицерата кальция в качестве катализатора. Данный способ позволяет получить сложные эфиры глицерина без образования побочных продуктов характерных для кислотного катализа. Данный процесс можно описать последовательными реакциями с образованием следующих продуктов: моноглицерид, диглицерид, триглицерид.

По предложенному способу с использованием монокарбоновых кислот с разной длиной углеводородного заместителя были синтезированы глицериды карбоновых кислот и идентифицированы хромато-масс-спектрометрическим методом анализа. Составы полученных смесей глицеридов представлены в табл. 2.

Полученные смеси глицеридов были испытаны в качестве термостабилизаторов жидких хлорпарафинов. Оценку термостабилизирующего действия изучаемых соединений проводили определением термостабильности в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода. Для нестабилизированного хлорпарафина ХП-30 (контрольный образец) измерили массовую долю отщепленного хлористого водорода по описанной выше методике, которая составила 0.714%.

Результаты изучения термостабилизирующего действия исследуемых смесей глицеридов монокарбоновых кислот на хлорпарафин представлены на рис. 1 и 2.

Полученные результаты свидетельствуют, что уже при малом количестве глицеридов достигается высокое значение термостабильности. Так при содержании 0.5 мас. ч. глицеридов олеиновой кислоты (образец 1) на 100 мас. ч. нестабилизированного хлорпарафина достигается значение массовой доли

отщепленного хлористого водорода около 0.07%, что в 10 раз ниже хлорпарафина нестабилизированного.

Если перевести массовые части в моляльную концентрацию, то полученные графики зависимости массовой доли отщепленного хлористого водорода от содержания глицеридов карбоновых кислот (рис. 2) показывают, что увеличение концентрации стабилизатора больше 0.05 моль/кг не приводит к повышению термостабильности.

Анализ полученных данных, позволяет сделать следующие выводы:

- установлено стабилизирующее действие глицеридов карбоновых кислот на промышленный хлорпарафин. Найдено, что наиболее эффективным термостабилизирующим действием обладают глицериды пропионовой кислоты;

- найдена взаимосвязь длины углеводородного заместителя карбоновой кислоты в сложном эфире и термостабилизирующего действия. Установлено, что с увеличением числа атомов углерода в углеводородном заместителе карбоновой кислоты стабилизирующая способность снижается;

- установлена концентрация глицеридов карбоновых кислот, при которой достигается максимальная термостабилизирующая способность. Целесообразным является исследование добавок, состоящих из смесей глицеридов различных карбоновых кислот в концентрации 0.05 ± 0.005 моль/кг, с целью изучения синергизма.

Известно, что соединения кальция являются стандартными стабилизаторами для хлорорганических соединений [11]. По разработанному нами способу [14] синтез глицеридов карбоновых кислот осуществляется с использованием глицерата кальция в качестве катализатора. При синтезе, в

Таблица 2. Составы исследуемых смесей глицеридов карбоновых кислот
Table 2. Compositions of the studied mixtures of glycerides of carboxylic acids

№ образца Sample No.	Глицериды карбоновых кислот Carboxylic acid glycerides	Содержание, мас. % Amount, wt %		
		МГ MG	ДГ DG	ТГ TG
1	Глицериды олеиновой кислоты Oleic acid glycerides	81.8	18.2	–
2	Глицериды октановой кислоты Octanoic acid glycerides	68.4	30.4	1.2
3	Глицериды гексановой кислоты Hexanoic acid glycerides	66.8	30.7	2.5
4	Глицериды пропионовой кислоты Propionic acid glycerides	67.5	29.4	3.1

Примечание: МГ – моноглицериды, ДГ – диглицериды, ТГ – триглицериды.

Note: MG are monoglycerides; DG are diglycerides; TG are triglycerides.

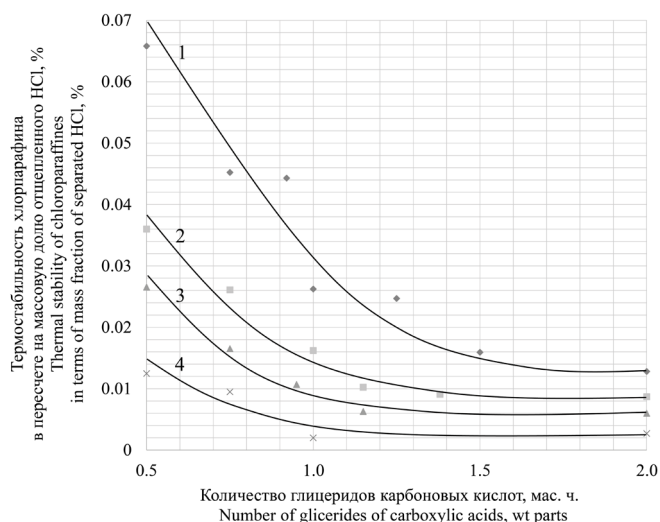


Рис. 1. Зависимость массовой доли отщепленного хлористого водорода для хлорпарафина ХП-30 от содержания глицеридов карбоновых кислот (мас. ч.).

- ◆ Глицериды олеиновой кислоты;
- Глицериды октановой кислоты;
- ▲ Глицериды гексановой кислоты;
- × Глицериды пропионовой кислоты.

Fig. 1. Dependence of the mass fraction of cleaved hydrogen chloride for chlorparafin CP-30 on the content of carboxylic acid glycerides (wt parts).

- ◆ Oleic acid glycerides;
- Octanoic acid glycerides;
- ▲ Hexanoic acid glycerides;
- × Propionic acid glycerides.

присутствии избытка карбоновой кислоты, соответствующего количеству используемого катализатора, глицерат кальция превращается в карбоксилат кальция (Схема 3). Это позволяет получить комплексный стабилизатор, содержащий в качестве действующих веществ глицериды карбоновых кислот и кальций-содержащие соединения.

Кальциевые соли являются эффективными акцепторами хлористого водорода, и, находясь в составе стабилизирующей добавки, нейтрализуют хлороводород, предотвращая его каталитическое действие на реакцию дегидрохлорирования хлорпарафина. Предполагалось, что совместное использование глицеридов монокарбоновых кислот с кальцийсодержащими соединениями может привести к проявлению синергического эффекта. Для определения соотношения компонентов синергетической

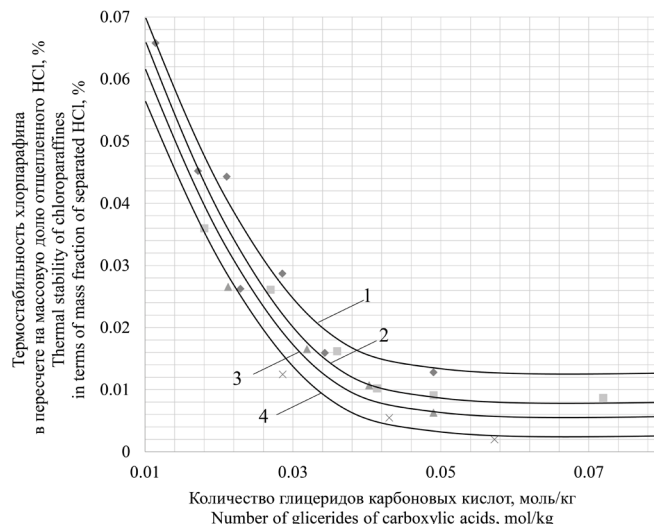


Рис. 2. Зависимость массовой доли отщепленного хлористого водорода для хлорпарафина ХП-30 от содержания глицеридов карбоновых кислот (моль/кг).

- ◆ Глицериды олеиновой кислоты;
- Глицериды октановой кислоты;
- ▲ Глицериды гексановой кислоты;
- × Глицериды пропионовой кислоты.

Fig. 2. Dependence of the mass fraction of cleaved hydrogen chloride for chlorparafin CP-30 on the content of carboxylic acid glycerides (mol/kg).

- ◆ Oleic acid glycerides;
- Octanoic acid glycerides;
- ▲ Hexanoic acid glycerides;
- × Propionic acid glycerides.

композиции были приготовлены лабораторные образцы (6–8) с различным мольным соотношением действующих веществ. В качестве объекта исследования были выбраны композиции, полученные с использованием олеиновой кислоты. Мольные соотношения действующих веществ и результаты термостабильности представлены в табл. 3.

Модельные композиции для испытания стабилизирующего действия исследуемых добавок содержат: 100 мас. ч. нестабилизированного хлорпарафина марки ХП-30 и 2 мас. ч. испытуемых образцов (1, 5–11).

Полученные результаты сравнивали с термостабилизирующим действием индивидуально взятых компонентов испытуемых композиций: глицеридов олеиновой кислоты (образец 1) и олеата кальция (образец 5).

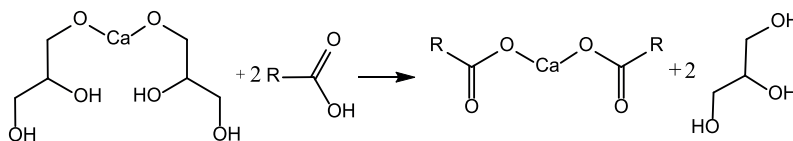


Схема 3. Превращение глицерата кальция в карбоксилат кальция.

Scheme 3. Conversion of calcium glyceroxide to calcium carboxylate.

Таблица 3. Влияние мольного соотношения действующих веществ стабилизирующей смеси на термостабильность хлорпарафина ХП-30**Table 3.** Influence of the molar ratio of the active substances of the stabilizing mixture on the thermal stability of chlorinated paraffin CP-30

№ образца Sample No.	Соотношение компонентов стабилизирующих композиций, моль Ratio of the components of the stabilizing compositions, mol		Термостабильность хлорпарафина в пересчете на массовую долю отщепленного HCl, % Thermal stability of chlorinated paraffin in terms of the mass fraction of split off HCl, %
	Глицериды олеиновой кислоты Oleic acid glycerides	Ca ²⁺	
1	1	–	0.0128
6	0.93	0.07	0.0093
7	0.90	0.10	0.0079
8	0.86	0.14	0.0042
5*	–	1	0.0085

*Для исследования термостабилизирующего действия кальцийсодержащих соединений был использован олеат кальция.

*Calcium oleate was used to study the thermostabilizing effect of calcium-containing compounds.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что глицериды олеиновой кислоты проявляют синергическое действие по термостабильности в комбинации с кальцийсодержащими соединениями (образцы 7 и 8). Данное явление объясняется совместным действием использованных веществ, действующих по различным механизмам стабилизации. Соединения кальция химически связывают образующийся хлороводород. При стабилизации хлорпарафинов глицериды карбоновых кислот стабилизируют лабильные атомы хлора за счет дипольного взаимо-

действия между атомами хлора в хлорпарафине и карбонильных групп сложных эфиров.

В соответствии с найденным синергическим соотношением компонентов стабилизирующей композиции были приготовлены и испытаны лабораторные образцы (8–11), синтезированные с использованием монокарбоновых кислот с разной длиной углеводородного заместителя. Полученные результаты термостабильности жидкого хлорпарафина ХП-30 в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода представлены в табл. 4.

Таблица 4. Термостабильность хлорпарафина ХП-30 в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода для синергетических смесей действующих веществ**Table 4.** Thermal stability of CP-30 chlorinated paraffin in terms of the mass fraction of cleaved hydrogen chloride for synergistic mixtures of active ingredients

№ образца Sample No.	Используемая карбоновая кислота при получении стабилизирующих композиций Used carboxylic acid in the preparation of stabilizing compositions	Соотношение компонентов стабилизирующих композиций, моль Ratio of components of stabilizing compositions, mol		Термостабильность хлорпарафина в пересчете на массовую долю отщепленного HCl, % Thermal stability of chlorinated paraffin in terms of the mass fraction of split off HCl, %
		Глицериды олеиновой кислоты Oleic acid glycerides	Ca ²⁺	
8	Олеиновая кислота Oleic acid	0.860	0.140	0.0042
9	Октановая кислота Octanoic acid	0.864	0.136	0.0033
10	Гексановая кислота Hexanoic acid	0.866	0.134	<0.0027
11	Пропионовая кислота Propionic acid	0.870	0.130	<0.0027

Таблица 5. Физико-механические свойства кабельного пластика марки ОМ-40

Table 5. Physicomechanical properties of cable plastic compound grade ОМ-40

Нормируемые показатели кабельного пластика Normalized indicators of cable compound	Требования СТО 22542799-04-2001, изм. 1, 2, к ОМ-40 Requirements of СТО 22542799-04-2001, amend. 1, 2, to ОМ-40	Фактические показатели Actual indicators	
		Пластикат изготовлен с использованием хлорпарафина ХП-470А производства АО «Каустик» (контроль) Plastic compound is made using chlorinated paraffin CP-470A, produced by Kaustik (control)	Пластикат изготовлен с использованием хлорпарафина ХП-470, стабилизированного предлагаемой композицией Plastic compound is made using chlorinated paraffin CP-470 stabilized by the proposed composition
Прочность при разрыве, кгс/см ² , не менее Breaking strength, kgf/cm ² , not less	122.4	148	144
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее Elongation at break, %, not less	300	546	523
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см, не менее Specific volume electrical resistance, Ω·cm, not less	1·10 ¹¹	8.3·10 ¹²	5.16·10 ¹²
Твердость по Шору, ед. шкалы Shore hardness, scale units	70–85	74 ± 2	75 ± 2
Плотность, г/см ³ , не более Density, g/cm ³ , no more	1.45	1.41	1.41
Дополнительные показатели / Additional indicators			
Показатель текучести расплава гранул пластика при 185 °С, 5 кгс, г/10 мин ³ Melt flow index of plastic compound granules at 185 °C, 5 kgf, g/10 min ³	Не нормируется Non-standardized	17.53	19.52
Термостабильность гранул пластика при 200 °С, конго-красный, мин ⁴ Thermal stability of plastic compound granules at 200 °C, Congo red, min ⁴	Не нормируется Non-standardized	100	110

С использованием разработанного варианта комплексного стабилизатора (образец 10) был стабилизирован образец хлорпарафина марки ХП-470, который в дальнейшем был использован в изготовлении кабельного пластика марки ОМ-40 по производственной рецептуре. В табл. 5 представлены

физико-механические показатели полученных ПВХ-пластиков.

Изготовление и испытания кабельного пластика выполнено в специализированной лаборатории АО «Каустик» (г. Волгоград, Россия) в соответствии с требованиями СТО 22542799-04-2001,

³ ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. М: Издательство стандартов; 1994. [GOST 11645-73. Plastics. Determination of flow index of thermoplastics melt by extrusion plastometer. Moscow: Izd. Standartov; 1994 (in Russ).]

⁴ ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго-красный. М: Издательство стандартов; 1992. [GOST 14041-91. Plastics. Determination of the tendency of compounds and products based on vinyl chloride homopolymers and copolymers to evolve hydrogen chloride and any other acidic products of elevated temperatures. Congo red method. Moscow: Izd. Standartov; 1992 (in Russ).]

изм. 1, 2, к ОМ-40. Результаты испытаний показали, что разработанный вариант стабилизатора может быть использован для стабилизации промышленных хлорпарафинов с сохранением эксплуатационных свойств конечных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен вариант комплексного стабилизатора для хлорпарафинов на основе российского сырья для импортозамещения, расширяющий ассортимент эффективных стабилизаторов хлорорганических веществ. Установлено, что глицериды монокарбоновых кислот проявляют термостабилизирующее действие на промышленные хлорпарафины. Обнаружена взаимосвязь длины углеводородного заместителя карбоновой кислоты в сложном эфире на термостабилизирующее действие. С увеличением числа атомов углерода в углеводородном заместителе карбоновой кислоты термостабилизирующая способность снижается. Установлена минимальная достаточная концентрация глицеридов карбоновых кислот 0.05 ± 0.005 моль/кг, выше которой не наблюдается увеличение термостабилизирующего действия на хлорпарафин. Найдено синергическое соотношение компонентов стабилизирующей смеси по термостабильности: глицериды монокарбоновых кислот/кальцийсодержащие соединения, равное 0.85–0.9/0.15–0.1. Проведенные испытания в специализированной лаборатории АО «Каустик» разработанного образца комплексного стабилизатора показали возможность его использования для стабилизации товарных хлорпарафинов.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Физико-химические методы анализа» Волгоградского государственного технического университета. Авторы выражают благодарность специалистам АО «Каустик» г. Волгограда за исследование комплексного стабилизатора для промышленных хлорпарафинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Попов Ю.В. *Окисление промышленных хлорпарафинов кислородом воздуха*. Волгоград: ИУНЛ ВолГТУ; 2014. 124 с.
2. Ошин Л.А., Трегер Ю.А., Мотарев Г.В., Сонин Э.В., Сергеев Е.В., Скибинская М.Б., Гольфанд Е.А. *Промышленные хлорорганические продукты: справочник*. М.: Химия; 1978. 656 с.
3. Рысаев У.Ш., Нафиков А.Б., Гильмутдинов А.Т., Нафикова Р.Ф., Рысаев В.У. Синергические стабилизирующие композиции для хлорсодержащих углеводородов. *Бакинский химический журнал*. 2007;14(4):32–36.

Acknowledgments

The work was performed using the equipment of the Center for Collective Use "Physicochemical methods of Analysis" at the Volgograd State Technical University. The authors thank the specialists of Kaustik, Volgograd, for investigating a complex stabilizer for industrial chloroparaffins.

Вклад авторов

Ю.А. Зотов – разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи;

Д.М. Заправдина – разработка концепции исследования, планирование и выполнение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации;

Е.В. Шишкин – консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы;

Ю.В. Попов – консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

Authors' contributions

Yu.L. Zotov – research concept, development of the experiment, discussion and analysis of the results, and writing the text of the article;

D.M. Zapravdina – research concept, planning and conducting experimental studies, processing the data obtained, and preparation of the data obtained for publication;

E.V. Shishkin – consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing;

Yu.V. Popov – consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Zotov Yu.L., Butakova N.A., Popov Yu.V. *Okislenie promyshlennykh khlorparafinov kislorodom vozdukha (Oxidation of industrial chlorinated paraffins with atmospheric oxygen)*. Volgograd: IUNL VolGUTU; 2014. 124 p. (in Russ.).
2. Oshin L.A., Treger Yu.A., Motsarev G.V., Sonin E.V., Sergeev E.V., Skibinskaya M.B., Gol'fand E.A. *Promyshlennyye khlororganicheskiye produkty: spravochnik (Industrial organochlorine products: handbook)*. Moscow: Khimiya; 1978. 656 p. (in Russ.).

4. Кличков И.С., Кришталь Н.Ф., Нахимович М.Л., Поселенов А.И., Леванович В.С., Харитонов В.И. *Способ стабилизации трихлорэтилена и перхлорэтилена*: пат. 680303 СССР. Заявка № 2607154/04, заявл. 18.04.1978; опубл. 27.12.1999.
5. Tsuyoshi M., Takushi A., Hirota S. *Method for stabilizing chlorinated aliphatic hydrocarbon*: JP Pat. 2009046444. Prior publ. data 22.08.2007; date of patent 05.03.2009.
6. Кришталь Н.Ф., Кличков И.С., Нахимович М.Л., Поселенов А.И., Санков Б.Г., Свешников А.В., Величко И.Н., Герасимов Ф.Е. *Способ стабилизации метиленхлорида*: пат. 1387349 СССР. Заявка № 4098828/04, заявл. 28.07.1986; опубл. 27.06.2000.
7. Расулев З.Г., Кришталь Н.Ф., Нахимович М.Л., Абдрашитов Я.М., Рахимов Р.Р., Исламшин А.З. *Способ стабилизации 1,2-дихлорэтана или 1,2,3-трихлорпропана*: пат. 1555321 СССР. Заявка № 4207872/23-04, заявл. 06.03.1987; опубл. 07.04.1990, Бюл. № 13.
8. Но Б.И., Зотов Ю.Л., Климов Д.С., Шишкин Е.В., Климов С.А., Шаталин Ю.В., Князева Е.А. Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. XVII. Адамантилсодержащие производные имидовых кислот в качестве стабилизаторов хлорпарафинов. *Пластические массы*. 2004;(2):40–41.
9. Кутянин Л.И., Кузнецов А.А., Поддубный И.С., Иванова Н.А., Сергеев С.А. *Способ стабилизации галогенированных парафинов*: пат. 2245318 РФ. Заявка № 2002122154/04, заявл. 14.08.2002; опубл. 27.01.2005, Бюл. № 3.
10. Но Б.И., Зотов Ю.Л., Шипаева Т.А., Климов Д.С. Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. II. Стабилизация хлорпарафинов ХП-30 стеаратами металлов. *Пластические массы*. 1997;(4):41–42.
11. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. *Деструкция и стабилизация поливинилхлорида*. М.: Химия; 1979. 272 с.
12. Quispe C.A.G., Coronado C.J.R., Carvalho J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;27:475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>
13. León-Reina L., Cabeza Au., Rius J., Maireles-Torres P., Alba-Rubio A.C., Granados M.L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. *J. Catal.* 2013;300:30–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.016>
14. Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М. *Способ получения пластификатора для поливинилхлоридной композиции*: пат. 2643996 РФ. Заявка № 2017100414, заявл. 09.01.2017; опубл. 06.02.2018, Бюл. № 4. 6 с.
3. Rysaev U.Sh., Nafikov A.B., Gil'mutdinov A.T., Nafikova R.F., Rysaev V.U. Synergistic stabilizing compositions for chlorine-containing hydrocarbons. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*. 2007;14(4):32–36 (in Russ.).
4. Klichkov I.S., Krishtal' N.F., Nakhimovich M.L., Poselenov A.I., Levanovich V.S., Kharitonov V.I. *Method of stabilization of trichlorethylene and perchlorethylene*: USSR Pat. 680303. Publ. 27.12.1999 (in Russ.).
5. Tsuyoshi M., Takushi A., Hirota S. *Method for stabilizing chlorinated aliphatic hydrocarbon*: JP Pat. 2009046444. Prior publ. data 22.08.2007; date of patent 05.03.2009.
6. Krishtal' N.F., Klichkov I.S., Nakhimovich M.L., Poselenov A.I., Sankov B.G., Sveshnikov A.V., Velichko I.N., Gerasimov F.E. *Method for stabilizing methylene chloride*: USSR Pat. 1387349. Publ. 27.06.2000 (in Russ.).
7. Rasulev Z.G., Krishtal' N.F., Nakhimovich M.L., Abdrashitov Ya.M., Rakhimov R.R., Islamshin A.Z. *Method of stabilizing 1,2-dichloroethane or 1,2,3-trichloropropane*: USSR Pat. 1555321. Publ. 07.04.1990 (in Russ.).
8. No B.I., Zotov Yu.L., Klimov D.S., Shishkin E.V., Klimov S.A., Shatalin Yu.V., Knyazeva E.A. Multifunctional compositions “SINSTAD” for polymers. XVII. Adamantyl derivatives of imic acids as stabilizers of chlorinated paraffins. *Plasticheskie massy*. 2004;(2):40–41 (in Russ.).
9. Kutyanin L.I., Kuznetsov A.A., Poddubnyi I.S., Ivanova N.A., Sergeev S.A. *Method for stabilizing halogenated paraffins*: RF Pat. 2245318. Publ. 27.01.2005.
10. No B.I., Zotov Yu.L., Shipaeva T.A., Klimov D.S. Multifunctional compositions “SINSTAD” for polymers. II. Stabilization of chlorinated paraffins KhP-30 with metal stearates. *Plasticheskie massy*. 1997;(4):41–42 (in Russ.).
11. Minsker K.S., Fedoseeva G.T. *Destrutskiya i stabilizatsiya polivinilkhlorda (Destruction and stabilization of polyvinyl chloride)*. Moscow: Khimiya; 1979. 272 p. (in Russ.).
12. Quispe C.A.G., Coronado C.J.R., Carvalho J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;27:475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>
13. León-Reina L., Cabeza Au., Rius J., Maireles-Torres P., Alba-Rubio A.C., Granados M.L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. *J. Catal.* 2013;300:30–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.016>
14. Zotov Yu.L., Zapravdina D.M. *Method for obtaining plasticiser for polyvinyl chloride composition*: RF Pat. 2643996. Publ. 06.02.2018.

Об авторах:

Зотов Юрий Львович, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, SPIN-код РИНЦ 7543-9740, <http://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

Заправдина Дарья Михайловна, ассистент кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 2913-1891, <https://orcid.org/0000-0002-8654-2382>

Шишкин Евгений Вениаминович, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7004314557, SPIN-код РИНЦ 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

Попов Юрий Васильевич, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: iury.popov@yandex.ru. Scopus Author ID 26028090100, SPIN-код РИНЦ 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

About the authors:

Yuriy L. Zotov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, RSCI SPIN-code 7543-9740, <https://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

Daria M. Zapravdina, Assistant, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. RSCI SPIN-code 2913-1891, <https://orcid.org/0000-0002-8654-2382>

Evgeniy V. Shishkin, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7004314557, RSCI SPIN-code 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

Yuriy V. Popov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: iury.popov@yandex.ru. Scopus Author ID 26028090100, RSCI SPIN-code 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

*Поступила: 23.05.2022; получена после доработки: 08.06.2022; принята к опубликованию: 15.07.2022.
The article was submitted: May 23, 2022; approved after reviewing: June 08, 2022; accepted for publication: July 15, 2022.*