

УДК 66.095.253.094.32

СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Буйлова Е.А., Абдрахманова Л.К.
Нафикова Р.Ф., Клявлин М.С., Мазитова А.К.

ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет
ОАО «Каустик», Башкортостан, г. Стерлитамак
e-mail: evg-builova@yandex.ru

Аннотация. Описаны методы получения сложных эфиров на основе α -разветвленных кислот и диэтиленгликолей; о-фталевой кислоты и оксиалкилированных спиртов C_4 - C_6 и 2-этилгексанола. Приведены основные физико-химические свойства сложных эфиров. Представлены результаты испытаний некоторых синтезированных соединений (симметричных и несимметричных фталатов бутанола и этилгексанола) в качестве пластификаторов в ПВХ-рецептуре ленты липкой. Показано, что разработанные пластификаторы по своим основным показателям соответствуют ТУ 2245-001-00203312-2003.

Ключевые слова: пластификаторы, диэтиленгликолевые эфиры, сложные эфиры диэтаноламидов, оксиалкилированные бутанола, оксиалкилированные 2-этилгексанола, моно- и диэтаноламиды нефтяных кислот.

В настоящее время одним из эффективных методов борьбы с коррозией наружной поверхности магистральных газонефтепродуктопроводов является применение ленточных покрытий на основе поливинилхлорида (ПВХ). Ленты на основе пластифицированного ПВХ обладают достаточно высокой прочностью. Это обуславливает их применение в тех случаях, когда агрессивность среды сочетается с тяжелыми температурными и нагрузочными условиями [1, 2].

Несмотря на достаточно большой ассортимент и непрерывно увеличивающиеся объемы производства пластификаторов ПВХ, их количество недостаточно для полного удовлетворения потребностей современной промышленности. В связи с этим особое значение приобретают вопросы изыскания новых источников сырья для получения пластификаторов.

Ввиду большого разнообразия химического состава соединений, применяемых в качестве пластификаторов, классификация их весьма условна; обычно различают следующие группы пластификаторов:

1. сложные ди- и три эфиры органических кислот;

2. другие мономерные органические продукты (бензоаты, сульфамиды, полиэфиры гликолей и т.д.);

3. полимерные продукты.

Около 90% производимых пластификаторов относится к группе сложноэфирных пластификаторов. Доминирующую часть этой группы составляют эфиры фталевой кислоты, которые занимают более 80% рынка, при этом свыше 90% производимых фталатов используется для пластификации ПВХ. Другие сложные эфиры, применяются в промышленности в значительно меньших объемах, они представлены тримеллитатами, тетраметеллитатами, терефталатами, адипинатами, себагинатами, азелаинатами, акрилатами, метакрилатами, малеатами, фосфатами. Так, из 1.3 млн. т пластификаторов, производимых в Западной Европе, около 1 млн. т приходится на фталаты, из них – более 900 тыс. т применяют для пластификации ПВХ [3, 4].

Фталатные пластификаторы отличаются достаточно большим многообразием спиртовой составляющей. Для их производства используют линейные и разветвленные первичные спирты C_4 - C_{13} . Около 80% (и более) производимых пластификаторов всех видов приходится на фталаты – C_8 - C_{10} , остальное составляют фталаты других спиртов, а также тримеллитаты, адипинаты и др.

Большой вклад в разработку сложноэфирных пластификаторов внес профессор кафедры «Прикладная химия и физика» УГНТУ Хамаев В.Х. Эти исследования продолжаются и в настоящее время на кафедре.

Нами были получены сложные эфиры диэтаноламидов и индивидуальных жирных кислот от масляной до каприновой, которые представляют собой маслянистые вещества, не растворимые в воде и растворимые в органических растворителях. С увеличением молекулярной массы исходной кислоты плотности эфиров уменьшаются, а температуры застывания и значения вязкостей при различных температурах возрастают.

По температуре застывания, вязкости и некоторым другим физико-химическим свойствам синтезированные нами эфиры удовлетворяют требованиям, предъявляемым к пластификаторам [5, 6].

На основе α -разветвленных кислот (2-метилбутановая, 2-метилгексановая, 2-метил-2-этилгексановая), выделенных ректификацией промышленной фракции α -кислот C_5 - C_9 , были синтезированы диэтиленгликолевые эфиры прямой этерификацией [7]. Для реакции диэтиленгликоль и монокарбоновые кислоты были взяты в мольном отношении 1:2 (10-20%-й избыток кислот). В качестве катализатора использовали п-толуолсульфо кислоту. Температуру реакционной смеси поддерживали в пределах 110-140 °С.

Полученные эфиры представляют собой бесцветные прозрачные маслянистые жидкости. Их физико-химические свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства диэтиленгликолевых эфиров

Эфиры кислот	d_4^{20}	Молекулярная масса	$T_{\text{застывания}}, ^\circ\text{C}$	Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$, при		
				20 $^\circ\text{C}$	50 $^\circ\text{C}$	70 $^\circ\text{C}$
2-метилбутановой	0,9944	281	-70	6,32	3,030	1,377
2-метилгексановой	0,9625	350	-54	12,04	4,980	2,140
2-метил-2-этилгексановой	0,9407	409	-49	19,64	7,610	3,050
Валериановой ^{xx}	0,996	276	-68	6,660	3,170	1,450
Энантовой ^{xx}	0,966	331	-28	10,28	4,580	1,950
Пеларгоновой ^{xx}	0,945	380	0	16,19	6,510	2,580

x – определено при 25 $^\circ\text{C}$

xx – литературные данные [6]

При увеличении молекулярной массы исходных кислот плотность эфиров уменьшается, а температуры застывания и значения вязкости при различных температурах повышаются [7, 8]. Строение кислотных радикалов сложных эфиров диэтиленгликолей оказывает заметное влияние на их вязкости и низкотемпературные свойства (таблица 1). Диэтиленгликолевые эфиры α -разветвленных кислот по низко- и вязкостно-температурным свойствам [9] превосходят диэтиленгликолевые эфиры кислот нормального строения и удовлетворяют требованиям технических условий, предъявляемым к пластификаторам [7, 8].

Для исследования влияния строения спиртов на физико-химические свойства сложных эфиров были получены сложные эфиры α -разветвленных кислот и полиспиртов: триэтиленгликолей, триэтаноламина и пентаэритрита [10]. Для сравнения свойств были также получены сложные эфиры указанных полиспиртов и карбоновых кислот нормального строения.

Физико-химические свойства сложных эфиров зависят от строения кислот и спиртов, взятых для этерификации. В сравнении триэтаноламиновые и пентаэритритовые эфиры разветвленных кислот имеют более высокие температуры застывания, чем эфиры тех же полиспиртов и кислот нормального строения. Диэтиленгликолевые эфиры разветвленных жирных кислот, наоборот, застывают при более низких температурах, чем их эфиры с кислотами нормального строения [10]. Таким образом, можно сделать вывод: для получения низкозастывающих сложных эфиров необходимо подвергать этерификации полиспирты нормального строения кислотами разветвленного строения, а полиспирты разветвленного строения – кислотами нормального строения.

На основе оксиалкилированных спиртов C_4 - C_6 и 2-этилгексанола нами синтезированы симметричные и несимметричные фталаты [11, 12, 13].

Симметричные фталаты оксиалкилированных спиртов получали в две стадии: на первой стадии спирты подвергали оксиэтилированию при температуре 110-140 °С и мольном отношении оксида к спирту 2:1-4:1; затем полученные оксиэтилированные спирты этерифицировали фталевым ангидридом.

При получении несимметричных фталатов синтезированные на второй стадии моноэфирные фталевой кислоты этерифицировали соответствующими спиртами. При температуре 120-170 °С общая продолжительность этерификации (второй и третьей стадий) составила 6-7 часов [11,12,13].

Несимметричные фталаты оксиэтилированных спиртов представляют собой бесцветные прозрачные маслянистые жидкости, растворимые в органических растворителях, но не растворимые в воде.

Физико-химические свойства несимметричных фталатов оксипропилированного бутанола и симметричных фталатов оксиэтилированного бутанола приведены в таблицах 2, 3.

Таблица 2. Физико-химические свойства несимметричных фталатов оксипропилированного бутанола

Показатели	Несимметричные фталаты оксипропилированного бутанола				ДБФ
	1,7	2,2	2,8	3,5	
Степень оксипропилирования, n	1,7	2,2	2,8	3,5	0,0
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4806	1,4781	1,4765	1,4753	1,4904
Плотность, d_4^{20}	1,0253	1,0307	1,0375	1,0414	1,0432
Кислотное число, мг КОН/г	0,03	0,08	0,10	0,20	0,10
Эфирное число, мг КОН/г	293	272	251	227	401
Молекулярная масса, найдено	382	412	446	493	279
Молекулярная масса, вычислено	377	406	440	481	278
Температура застывания, °С	-58	-52	-51	-50	-40
Массовая доля летучих веществ (100 °С, 6 час.),%	0,43	0,20	0,40	0,20	0,30
Температура вспышки, °С	200	197	197	199	168

Таблица 3 – Физико-химические свойства симметричных фталатов оксиэтилированного бутанола

Показатели	Симметричные фталаты оксиэтилированного бутанола				ДБФ
	1,4	2,0	2,5	2,9	
Степень оксиэтилирования, n	1,4	2,0	2,5	2,9	0,0
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4857	1,4816	1,4775	1,4761	1,4904
Плотность, d_4^{20}	1,0647	1,0757	1,0827	1,0883	1,0432
Кислотное число, мг КОН/г	0,2	0,1	0,3	0,3	0,1
Эфирное число, мг КОН/г	275	243	221	206	401
Молекулярная масса, найдено	407	461	507	544	279
Молекулярная масса, вычислено	401	454	498	533	278
Температура застывания, °С	-50	-50	-49	-47	-40
Массовая доля летучих веществ (100 °С, 6 час.), %	0,20	0,25	0,25	0,20	0,30
Температура вспышки, °С	200	200	200	199	168

Все полученные эфиры в дальнейшем были испытаны при пластификации поливинилхлорида. В таблице 4 приведены результаты испытаний пластификаторов на основе симметричных и несимметричных фталатов бутанола и этилгексанола в ПВХ-рецептуре ленты липкой. Опытные образцы пластификаторов (таблица 5), которые представляют собой маслянистые прозрачные жидкости желтоватого цвета, вводили в ПВХ-рецептуры взамен серийно выпускаемого аналога – диоктилфталата (ДОФ).

По внешнему виду пленки лента не имела дефектов в виде включений, сквозных отверстий, разрывов.

Полученные образцы ленты ПВХ липкой по своим основным показателям – прочность и относительное удлинение при разрыве, температура хрупкости, термостабильность – соответствуют ТУ 2245-001-00203312-2003.

Таблица 4. Результаты испытаний ленты ПВХ липкой

Наименование показателя	Нормы ТУ 2245-001-00203312-2003	Контрольный образец	Опытный образец			
			I	II	III	IV
Внешний вид пленки	Лента не должна иметь дефектов в виде включений, сквозных отверстий, разрывов	Дефектов не имеет	Дефектов не имеют			
Прочность при разрыве, кгс/см ²	Не менее 50	73	65	71	69	73
Относительное удлинение, %	Не менее 80	277	258	262	281	276
Температура хрупкости, С	Не выше – 30	выдерживает	выдерживают			
Технологические свойства						
Термостабильность при 170°С, ч.	ГОСТ 14041-91	6 ч. 37 мин.	6 ч. 15 мин.	6 ч. 15 мин.	6 ч. 59 мин.	6 ч. 06 мин.
ПТР, при T=180°С, H=16,6кгс, г/10мин.	ГОСТ 11645-73	10,5	14,8	12,5	14,2	12,8

Таблица 5. Опытные образцы пластификаторов

№ образца	Наименование пластификатора
I	Симметричные фталаты оксиэтилированного 2-этилгексанола
II	Симметричные фталаты оксипропилированного 2-этилгексанола
III	Несимметричные фталаты оксиэтилированного 2-этилгексанола
IV	Несимметричные фталаты оксипропилированного 2-этилгексанола
V	Симметричные фталаты оксипропилированного бутанола
VI	Несимметричные фталаты оксипропилированного бутанола

Выводы

По результатам испытаний разработанные несимметричные и симметричные фталаты оксиалкилированного 2-этилгексанола обладают достаточно высокой эффективностью как пластификаторы поливинилхлорида и рекомендуются для использования в ПВХ-рецептуре ленты липкой.

Литература

1. Гудов А.И., Сайфутдинов М.И. Повышение качества изоляционных материалов и совершенствование технологии их нанесения при капитальном ремонте и реконструкции магистральных нефтепроводов // Трубопроводный транспорт нефти. 1998. № 2. С.22-23.
2. Современное состояние защиты трубопроводов от коррозии полимерными покрытиями /Харисов Р.А. и др.// Нефтегазовое дело. 2005. №2. С.4
3. Нейман М.Б. Строение и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1964. 396с.
4. Брагинский О.Б. Сырьевая база нефтехимии: современное состояние и перспективы развития // Хлорорганический синтез, тенденции рынка и технологий: материалы семинара. М.: Изд-во Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, 2006. С. 4.
5. Мазитова А.К., Сергеев Ю.В. Синтез и применение сложных эфиров диэтаноламида и синтетических жирных кислот C₅-C₉//Проблемы глубокой переработки остатков сернистых и высокосернистых нефтей: тез. докл. III респ. науч.-техн.конф. Уфа: УНИ, 1982. 201 с.
6. Сизов Н.И., Куковицкий М.М., Биккулов А.З. Вязкостно-температурные свойства смесей сложных эфиров многоатомных спиртов и монокарбоновых кислот//Нефтехим. проц. и продукты. 1973. Вып. 22. Уфа. С. 108.
7. Мазитова А.К., Хамаев В.Х. Синтез и исследование свойств гликолевых эфиров разветвленных кислот// Химия и химическая технология: тез. докл. респ. науч.-техн. конф. Уфа: БГУ, 1981. 64 с.
8. Хамаев В.Х., Касьянов А.В., Биккулов А.З. Синтез низкомолекулярных нафтеновых кислот и их диэтиленгликолевых эфиров//Нефтехим. проц. и продукты. Уфа: УНИ, 1975. С. 96.
9. Сизов Н.И., Куковицкий М.М., Биккулов А.З. Вязкостно-температурные свойства смесей сложных эфиров многоатомных спиртов и монокарбоновых кислот//Нефтехим. проц. и продукты.1973. Вып. 22. С. 108.
10. Синтез и некоторые свойства моноэтаноламидов нафтеновых кислот/ Наметкин Н.С. и др. //Нефтехимия. 1972. Т.13. № 5.С.778-782.
11. Синтез и некоторые свойства диэтоксиоктилфталатов /Аминова Г.К. и др. // Башкирский химический журнал. 2009. Т.16, № 3. С. 143.
12. Симметричные и несимметричные фталаты оксиалкилированных спиртов /Аминова Г.К. и др. // Башкирский химический журнал. 2011. Т.18, № 1. С. 147.
13. Синтез и исследование фталатов оксиэтилированных спиртов /Мазитова А.К. и др. //Нефтехимия. 1984. №3. С. 415.

ESTER PLASTICIZERS OF POLYVINYLCHLORIDE

E.A. Builova, L.K. Abdrakhmanova
R.F. Nafikova, M.S. Klyavlin, A.K. Mazitova

Ufa State petroleum technical university
OAO «Kaustik», Sterlitamak
e-mail: evg-builova@yandex.ru

Abstract. The methods for obtaining esters on the base of α -branched acids and diethylglycoles; o-phthalic acid and oxyalkylated C₄ – C₆ alcohols and 2-ethylhexanol are described. The main physico-chemical properties of esters are cited. The results of testing of some synthesized compounds in quality of plasticizer in the PVC – formulation of tape adhesive are presented. In the work is shown that produced plasticizers by their main characteristic correspond to technical specifications 2245-001-00203312-2003.

Keywords: plasticizers, diethylglycoles esters, esters of diethanol amides, oxyalkylated butanols, oxyalkylated 2-ethylhexanol mono- and diethanol amides of naphthenic acids.

References

1. A.I buzzing. Sayfutdinov M. I. Improvement of quality of insulating materials and improvement of technology of their drawing at overhaul and reconstruction of the main oil pipelines//Pipeline transport of oil. 1998 . No. 2. Page 22-23.
2. Current state of protection of pipelines from corrosion polymeric Coverings/Harisov R. A. and other//Oil and gas business. 2005 . No. 2. Page 4
3. Neumann M. B. Structure and stabilization of polymers. M: Chemistry, 1964. 396с.
4. Braginsky O. B. Petrochemistry source of raw materials: current state and development prospects//Organochlorine synthesis, tendencies of the market and technologies: seminar materials. M: Publishing house of the Moscow state academy of thin chemical technology of name M.B. of Lomonosov, 2006. Page 4.
5. Mazitova A.K. Sergeyev Yu.V. Synthesis and application of esters диэтаноламида and synthetic C5-C9 fatty acids//Problems of deep processing of the remains sulphurous and high-sulphurous nefty: тез. докл. III republic науч. - техн.конф. Ufa: UNI, 1982. 201 pages.

6. Sizov N. And, Kukovitsky M.M., Bikkulov A.Z. Viscous and temperature properties of mixes of esters of polyatomic alcohols and monocarboxylic acids//Neftekhim. percent and products. 1973 . Vyp. 22 . Ufa. Page 108.
7. Mazitova A.K. Hamayev V. H. Synthesis and research of properties of glikolevy air of branched acids//Chemistry and chemical technology: тез. докл. republic науч. - техн. конф. Ufa: BGU, 1981. 64 pages.
8. Hamayev V. H. Kasyanov A.V. Bikkulov A.Z. Synthesis of low-molecular naphthenic acids and their dietilenglikolevy air//Neftekhim. percent and products. Ufa: UNI, 1975. Page 96.
9. Sizov N. And, Kukovitsky M.M., Bikkulov A.Z. Viscous and temperature properties of mixes of esters of polyatomic alcohols and monocarboxylic acids//Neftekhim. percent and продукты.1973. Vyp. 22 . Page 108.
10. Synthesis and some properties моноэтаноламидов naphthenic Acids / Nametkin N. S., etc.//Petrochemistry. 1972 . Т.13. No. 5.S. 778-782.
11. Synthesis and some properties диэтоксиктилфталатов / Aminova G. K. etc.//Bashkir chemical magazine. 2009 . Т.16, No. 3. Page 143.
12. Symmetric and asymmetrical phthalates oksialkilirovanny Alcohols/Aminova G. K. etc.//Bashkir chemical magazine. 2011 . Т.18, No. 1. Page 147.
13. Synthesis and research of phthalates oksietilirovanny Alcohols/Mazitova A.K. etc.//Petrochemistry. 1984 . No. 3. Page 415.

Сведения об авторах

Буйлова Е.А., канд.хим.наук, доцент кафедры «Прикладная химия и физика»,
ФГБОУ ВПО УГНТУ

E.A. Builova, cand.chem.sci, associate professor of chair « Applied Chemistry and
Physics », FSBEI USPTU

e-mail: evg-builova@yandex.ru

Абдрахманова Л.К., канд. техн. наук, доцент кафедры «Механика и
конструирование машин», ФГБОУ ВПО УГНТУ

L.K. Abdrakhmanova, cand.tech.sci, associate professor of chair « Mechanics and
machine construction», FSBEI USPTU

Нафикова Р.Ф., д-р хим.наук, зав. лабораторией технологии и переработки ПВХ
ИПЦ ОАО «Каустик»

R.F.Nafikova, dr of chemistry, chief of laboratory of technology and conversion of
PVC OSC «Kaustik»

Клявлин М.С., д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой «Водоснабжение и
водоотведение», ФГБОУ ВПО УГНТУ

M.S. Klyavlin, dr of chemistry, professor, head of chair «Water supply and sewerage»
FSBEI USPTU

Мазитова А.К., д-р хим. наук, проф. кафедры «Прикладная химия и физика»,
ФГБОУ ВПО УГНТУ

A.K.Mazitova, dr of chemistry, professor of chair «Applied Chemistry and Physics»,
FSBEI USPTU

e-mail: dinara-galieva@yandex.ru