

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра

«Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Оптимизация технологических параметров процесса получения
пластифицирующей композиции на основе сложных эфиров терефталевой кислоты и
диоксановых спиртов

Обучающийся

Е.А. Курбатова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

канд. хим. наук, доцент Ю.Н. Орлов

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	8
1.1 Способы пластификации и обработка пластификаторами.....	9
1.2 Термодинамика пластификации.....	12
1.3 Механизмы и эффективность пластифицирующего действия.....	13
1.4 Факторы, влияющие на эффективность пластифицирующего действия, и требования к пластификаторам	16
1.5 Экссудация пластификатора	17
1.6 Фталатные пластификаторы	18
1.6.1 ДЭГФ – диэтилгексилфталат.....	19
1.6.2 ДИНФ – диизононилфталат.....	21
1.6.3 ДИДФ – диизодецилфталат	22
1.6.4 ДБФ – дибутилфталат.....	23
1.6.5 Другие фталатные пластификаторы	24
1.7 Терефталатные пластификаторы.....	29
1.8 Адипиновые пластификаторы	31
1.9 Бензоатные пластификаторы	32
1.10 Цитратные пластификаторы	34
1.11 Тримеллитатные пластификаторы	35
1.12 Пластификаторы на биологической основе	36
1.13 Пластификаторы на основе побочных продуктов производства изопрена	38
1.13.1 Вторичные пластификаторы.....	40
1.13.2 Пластификаторы на основе сложных эфиров диоксановых спиртов	41
1.20 Вывод по разделу	44
2 Экспериментальная часть.....	46
2.1 Характеристика сырья	46

2.1.1 Оксанол.....	46
2.1.2 Полиэтилентерефталат.....	47
2.1.3 Тетрабутоксититан.....	48
2.2 Методики.....	49
2.2.1 Методика синтеза.....	49
2.2.2 Методика определения числа омыления.....	49
2.3 Результаты проведенных исследований.....	50
2.4 Вывод по разделу.....	58
3 Технологическая часть.....	60
3.1 Описание технологической схемы.....	60
3.2 Вывод по разделу.....	61
Заключение.....	62
Список используемой литературы.....	64
Приложение А Хроматограмма фракции диоксановых спиртов.....	69
Приложение Б Хроматограмма оксанола.....	70
Приложение В Принципиальная схема переэтерификации полиэтилентерефталата диоксановыми спиртами.....	71

Перечень сокращений

ВКТР – Верхняя критическая температура растворения.

ВПП – Высококипящий побочный продукт.

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография.

МАИР – Международное агентство по изучению рака.

ПВХ – Поливинилхлорид.

УФ – Ультрафиолет.

Введение

«Пластификация является одним из важнейших методов модификации свойств полимерных композиций. С развитием производства эластомерных материалов роль пластификаторов, применяемых при их переработке, значительно возросла. Введение пластификатора улучшает технологические свойства, способствует распределению сыпучих ингредиентов в резиновых смесях. Правильный выбор типа и количества пластификатора позволяет существенно повысить эластичность, морозостойкость, негорючесть, снизить теплообразование при многократных деформациях, сохранив при этом высокий уровень прочностных свойств» [24].

«На выбор пластификаторов влияет ряд нескольких требований: они должны совмещаться с полимером, обладать высокой химической стойкостью и высокой эффективностью пластифицирующего действия. Кроме того, как химические вещества, с которыми работает человек, они должны быть безопасными: нетоксичными, лишенными запаха и цвета и, наконец, пластификаторы должны иметь низкую стоимость» [24].

На сегодняшний день большую часть рынка занимают фталатные пластификаторы. Несмотря на низкую стоимость, простоту получения и широкий спектр возможностей, они являются небезопасными, так как большая часть их представителей способны мигрировать и попадать в окружающую среду.

На сегодняшний день ведутся разработки новых альтернативных способов получения пластификаторов, которые не будут уступать существующим по характеристикам.

Актуальность и научная значимость настоящего исследования заключается в том, что технология получения пластификатора основана на переработке отходов: в качестве исходного сырья используются отходы полиэтилентерефталата и побочные продукты производства изопрена.

Объектом исследования является технология получения пластификатора на основе сложных эфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов.

Предмет исследования: технологические параметры получения пластификатора.

Целью исследования является определение оптимальных значений технологических параметров получения пластификатора на основе сложных эфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов.

Гипотеза исследования заключается в синтезе пластификатора на основе сложных эфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов, с характеристиками, не уступающими существующим аналогам.

В работе были поставлены следующие задачи:

определить оптимальные значения технологических параметров:

- соотношения реагирующих веществ;
- температуры процесса;
- продолжительности протекания процесса.

Теоретико-методологическую основу исследования составили научные работы отечественных ученых Левановой С.В., Глазко И.Л., Гурьяновой О.П., Орлова Ю.Н., Голованова А.А. в области исследования способов получения и свойств пластификаторов на основе диоксановых спиртов.

Методы исследования. При выполнении данной работы использовались следующие методы исследования:

- гравиметрический;
- хроматографический;
- метод титрования.

Опытно-экспериментальная база исследования. Исследования проводились на экспериментальной установке с использованием ресурсов НИЛ-13 Тольяттинского государственного университета.

Научная новизна исследования заключается в разработке ранее не исследованного процесса получения пластификатора путем переэтерификации полиэтилентерефталата диоксановыми спиртами.

Теоретическая значимость исследования заключается в:

- анализе существующих на рынке пластификаторов;
- анализе физико-химических свойств пластификаторов и их влияния на здоровье человека и окружающую среду;
- анализе способов пластификации.

Практическая значимость исследования – это новое решение проблемы переработки побочного продукта производства изопрена и вторичного использования ПЭТ.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований.

Личное участие автора: все эксперименты и обсуждение результатов были проведены при непосредственном участии автора.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течении всего исследования. Его результаты докладывались на следующей конференции:

- Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 16-19 мая 2022 г.

На защиту выносятся:

- оптимальные значения технологических параметров получения пластификатора из полиэтилентерефталата и диоксановых спиртов;
- технологическая схема процесса.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 3 разделов, заключения, содержит 21 рисунок, 24 таблицы, список использованной литературы (43), 3 приложения. Основной текст работы изложен на 71 странице.

1 Литературный обзор

«Пластификаторы – это органические соединения, которые при добавлении к полимерам способны изменять их свойства. Они не вступают в химическую реакцию с полимерами, но включаются в их структуру, что позволяет придавать им различные свойства. Например, они могут придать полимеру эластичность, увеличить морозостойкость, повысить устойчивость к водным и органическим средам, снизить температуру переработки, изменить вязкость расплава и т. д.

Основные требования к пластификаторам – низкая экстрагируемость водой, моющими средствами и маслами, нетоксичность, низкая стоимость, химическая стойкость и эффективность пластифицирующего действия, низкая летучесть, хорошая совместимость с полимером» [18].

На сегодняшний день существует следующая классификация пластификаторов:

- сложные эфиры фталевой кислоты – их получают путем этерификации фталевого ангидрида или фталевой кислоты, полученной окислением ортоксиллола или нафталина;
- сложные эфиры алифатических двухосновных кислот – к ним относятся такие химические вещества, как глутараты, адипаты, азелаты и себадинаты. Они синтезированы из алифатических двухосновных кислот, таких как адипиновая кислота, и спиртов [6];
- бензоаты – это продукты этерификации бензойной кислоты и некоторых спиртов;
- тримеллитаты – их получают путем этерификации тримеллитового ангидрида (ТМА) и, как правило, спиртов C₈-C₁₀;
- полиэфиры – они образуются в результате реакции многих комбинаций дикарбоновых кислот и дифункциональных спиртов;

- цитраты – это тетраэфиры, образующиеся в результате реакции лимонной кислоты со спиртом в соотношении 1:3, в которой гидроксильная группа лимонной кислоты ацелирована;
- пластификаторы на биологической основе – это пластификаторы, в основу которых входит эпоксицированное соевое масло, эпоксицированное льняное масло, касторовое масло, пальмовое масло и другие растительные масла, крахмалы, сахара и т. д.;
- прочие – включая фосфаты, хлорированные парафины, эфиры алкилсульфоновой кислоты и другие [15].

1.1 Способы пластификации и обработка пластификаторами

Существует два основных метода пластификации: внешняя (первичная) пластификация и внутренняя (вторичная) пластификация.

«Внешняя (первичная) пластификация – это вид пластификации, в котором пластификатор и полимер не связаны химически и пластификатор может быть выведен путем испарения или экстракции» [32].

«Его суть заключается в повышении подвижности структурных звеньев и самих цепей макромолекул путем введения в полимер специально подобранных веществ – пластификаторов. Условием такой пластификации является термодинамическая совместимость пластификатора с полимером, т.е. образование истинного раствора пластификатора в полимере. Основная роль внешних пластификаторов сводится к смещению переходных состояний в область более низких температур. При этом можно рассматривать два идеальных типа пластификации» [34].

«Пластификация первого типа называется высокотемпературной пластификацией. Она обуславливает сдвиг перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее состояние при более низких температурах. Пластификаторами этого типа служат добавки, улучшающие условия переработки и внутренние смазки. Облегчение переработки – единственное

назначение этих добавок. Они не должны влиять на деформационные свойства полимеров в температурном интервале его эксплуатации» [34].

Пластификация второго типа вызывает смещение в область более низких температур перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. По сравнению с исходным полимером жесткость пластифицированной композиции может быть меньше на несколько порядков, и она может эксплуатироваться при более низких температурах.

«Введённые в полимер пластификаторы изменяют его физико-механические свойства – прочность, эластичность, хрупкость, температуру стеклования и текучесть; облегчают диспергирование в полимерах сыпучих ингредиентов; снижают температуру переработки полимерных материалов. Некоторые пластификаторы придают полимерным материалам такие ценные свойства, как негорючесть, термо- и светостойкость. В качестве пластификаторов могут быть использованы низкомолекулярные и высокомолекулярные вещества, способные ограниченно или неограниченно совмещаться с пластифицируемым полимером и повышать его эластичность и пластичность в условиях переработки и эксплуатации. Кроме того, пластификаторы должны иметь высокую температуру кипения и низкую летучесть, чтобы дольше оставаться в полимере, сохраняя приданные ему свойства. В качестве пластификаторов часто используют эфиры фталевой кислоты (дибутилфталат, диэтилфталат, диоктилфталат), эфиры адипиновой кислоты (диоктиладипинат и сложные полиэфиры адипиновой кислоты), себаценовой кислоты (диоктилсебаценоат и сложные полиэфиры себаценовой кислоты), эфиры фосфорной кислоты (трикрезилфосфат), ди- и трифенилы и их гидрированные производные, камфору, воски, смолы, простые эфиры поливинилового спирта и др.» [34].

Внутренняя (вторичная) пластификация – это вид пластификации, который заключается в ослаблении межмолекулярных связей между цепями макромолекул полимера и осуществляется:

– за счёт изменения химической природы элементарных звеньев в процессе его синтеза;

– путём полимер-аналогичных превращений готового полимера;

– путём изменения соотношения мономеров при сополимеризации.

Это приводит к изменению строения макроцепей полимера и повышению высокоэластических и вязкотекучих свойств полимера.

Изменяя соотношение мономеров при синтезе бутадиен-стирольного каучука, можно регулировать строение цепочек сополимера и изменять свойства сополимеров от жесткого полистирола до эластичного полибутадиена [43].

«Для внутренней пластификации эпоксидных смол в них вводят на стадии отверждения полибутилметакрилат. Полибутилметакрилат является эластичным полимером, и полученная композиция является эластичной. Полиамиды могут быть внутренне пластифицированы либо созданием нерегулярной структуры, затрудняющей образование водородных связей между соседними макромолекулами, либо введением боковых групп, снижающих плотность упаковки, что приводит к изменению гибкости цепочек и температуры перехода. Например, капрон имеет температуру плавления около 250 °С. При замене атома водорода в амидной группе на метил температура плавления снижается в соответствии со степенью замещения и может быть понижена до 200 °С при степени замещения 55 % и до 70 °С при степени замещения 90 %» [34].

Чем больше углеродных атомов содержит замещающий радикал, тем выше соответствующий эффект внутренней пластификации.

«Достоинствами внутренней пластификации является устойчивость полученного пластифицирующего эффекта, практически не изменяющегося во времени. В отличие от физико-химических методов пластификации отсутствует эффект «выпотевания» пластификатора. Однако сложность синтеза и химической обработки, требующие специального оборудования и доступных в большинстве случаев только предприятиям химической

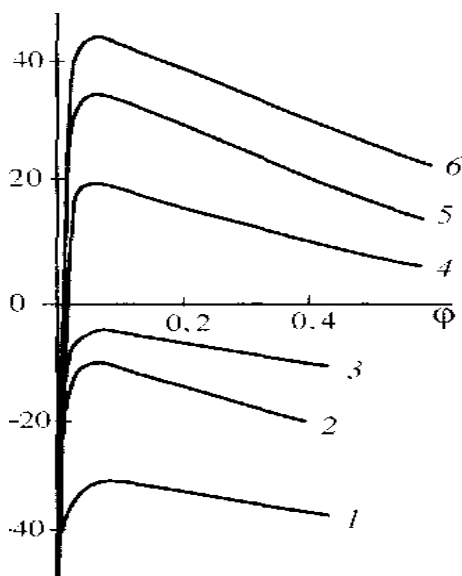
промышленности, ограничивают возможность использования данного метода на других предприятиях» [34].

1.2 Термодинамика пластификации

«Система «Полимер – Пластификатор» в термодинамике рассматривается как система «Полимер – Растворитель», в которой пластификатор является растворителем, отличающимся меньшей летучестью.

Совместимость полимера с пластификатором во многом зависит от различных факторов, среди которых их природа, соотношение в смеси, температура, давление, присутствие посторонних веществ и другие» [23].

Наиболее наглядно о совместимости можно судить по диаграммам фазового состояния в координатах «Температура – Состав». На рисунке 1 изображены фазовые диаграммы систем полистирол – фталаты.



1 – диметилфталат; 2 – дибутилфталат; 3 – дигексилфталат; 4 – диоктилфталат;
5 – динонилфталат; 6 – дидецилфталат [23]

Рисунок 1 – фазовые диаграммы систем полистирол – фталаты

Это диаграммы с ВКТР. При температурах $T > T_{кр}$ при любом составе смеси образуется устойчивый раствор. При температурах $T < T_{кр}$ в определенной области составов смесь распадается на две фазы, одна из которых будет являться чистым пластификатором, а вторая - концентрированным раствором полимера в пластификаторе.

«Фазовые диаграммы имеют большое практическое значение, так как при любом составе смеси и температуре можно определить, будет ли смесь устойчива или произойдет фазовое разделение. Разделение может быть выявлено за счет «выпотевания» капель на поверхности полимера, помутнения материала. А если пластификатор имеет возможность кристаллизоваться, то это также можно обнаружить при его выкристаллизации и разрушении материала» [23].

1.3 Механизмы и эффективность пластифицирующего действия

Введение пластификатора в полимер аналогично процессу растворения и отличается тем, что пластификатор и полимер находятся в ином количественном соотношении. В растворах содержится гораздо больше растворителя, чем полимера, а в пластифицированных системах, наоборот, полимера больше, чем пластификатора [36].

«Необходимым условием пластификации является совместимость пластификатора с полимером, т.е. образование истинного раствора пластификатора в полимере. Совместимость полимера и пластификатора определяется строением и полярностью полимера и пластификатора. Так полярный полимер пластифицируется полярным пластификатором, а неполярный - неполярным пластификатором. Взаимодействие молекул полимера с молекулами пластификатора приводит к изменению интенсивности сил внутри- и межмолекулярного взаимодействия, определяющих гибкость молекулярных цепочек, и соответственно к сдвигу конкретных значений температур плавления и стеклования полимеров,

ограничивающих физические состояния полимера. В зависимости от совместимости полимера и пластификатора различают внутримолекулярную и межмолекулярную пластификацию. Внутримолекулярная пластификация происходит при высокой термодинамической совместимости пластификатора с полимером. Чаще всего пластификатор вводят в полимер в жидком состоянии. Молекулы пластификатора проникают внутрь любых надмолекулярных структур, постепенно разрушают их, и равномерно распределяются между макромолекулами полимера, образуя истинный раствор пластификатора в полимере. При этом пластификаторы могут оказывать следующие действия» [34].

Первое – уменьшать интенсивность внутримолекулярного взаимодействия и облегчать тем самым относительное вращение соседних звеньев, увеличивать гибкость молекулярной цепочки без существенного ослабления межмолекулярных связей её с соседними цепочками.

«Второе – уменьшать интенсивность межмолекулярного взаимодействия, тем самым ослабляя взаимосвязь соседних цепочек и облегчая их взаимоперемещение. Различие механизма действия пластифицирующих веществ позволяет разделить их на эластификаторы и собственно пластификаторы. Вещества, действующие на интенсивность внутримолекулярного взаимодействия, называют эластификаторами, так как они повышают эластичность полимера, не изменяя при этом пластических свойств. Сохранение интенсивности межмолекулярных сил между соседними цепочками позволяет не опасаться снижения прочности; кроме того, последняя может даже возрасти за счёт облегчения ориентации более гибких цепочек в процессе деформации, предшествующей разрыву, или за счёт возникновения области вынужденной эластичности у жёстких полимеров» [34].

Эластификаторы оказывают различное действие на эластические и жёсткие полимеры. В эластических полимерах, для которых характерна значительная высокоэластическая область, эластификаторы незначительно

снижают температуру текучести и сильно снижают температуру стеклования, увеличивая гибкость молекулярных цепочек. Практически это означает повышение морозостойкости полимеров (каучуков, резин и др.).

При введении эластификаторов в жёсткие полимеры, вследствие приобретения цепочками гибкости, возникает область высокой эластичности. Практически это означает придание необходимой эластичности полимеру, непригодному без эластификатора для изготовления изделия. Примером такого полимера является поливинилхлорид [34].

Вещества, действующие преимущественно на межмолекулярные связи, называют собственно пластификаторами, так как они меняют пластические свойства полимеров [36].

«При введении их в эластические полимеры вследствие ослабления межмолекулярных связей происходит относительно меньшее снижение температуры стеклования и более значительное понижение температуры текучести, что приводит к смещению высокоэластической области в зону более низких температур и некоторому её сужению. В результате наблюдается улучшение формовочных свойств полимеров, что облегчает приготовление и обработку смесей и приводит к повышению ее пластичности. При введении в жёсткие полимеры пластификаторы могут не вызывать появления эластичности, но значительно снижают температуру стеклования и текучести, что облегчает формование полимера. Веществ только одностороннего пластифицирующего или эластифицирующего действия не бывает. Все применяемые для этих целей вещества обладают смешанным механизмом действия и в настоящее время их называют пластификаторами» [34].

«Межструктурная пластификация заключается в том, что молекулы пластификатора проникают только в межструктурные пространства, при этом не происходит разрушения надмолекулярных структур. Межструктурная пластификация происходит в тех случаях, когда пластификатор не способен равномерно распределяться в объёме полимера, и смешивается с ним в очень небольших количествах. Если пластификатор несовместим с полимером, то

эффект пластификации может быть достигнут введением очень небольших количеств веществ, при этом молекулы пластификатора располагаются между надмолекулярными структурами (пластинами, глобулами, фибриллами), заполняя пустоты и не оказывая существенного влияния на интенсивность межмолекулярных взаимодействий, поэтому повышаются упругие свойства полимера, снижается его хрупкость. При дальнейшем увеличении количества пластификатора прочность будет уменьшаться. Такие вещества называют модификаторами. Если с полимером совмещается ничтожно малое количество пластификатора, то его молекулы адсорбируются на межструктурной поверхности раздела, образуя тончайшие мономолекулярные слои так называемой граничной смазки, облегчающей подвижность надмолекулярных структур. Такие пластификаторы с наиболее ярко выраженной способностью повышать пластичность называют мягчителями» [34].

1.4 Факторы, влияющие на эффективность пластифицирующего действия, и требования к пластификаторам

Самыми основными факторами, которые влияют на эффективность пластификации, является химическое строение полимера и пластификатора, также их термодинамическая совместимость, объем и форма молекул пластификатора, и их гибкость [8].

«Так, влияние природы полимера проявляется следующим образом: чем более жесткая цепь полимера, тем эффективность пластификатора, выражаемая снижением температуры стеклования больше. У полимеров с повышенной жесткостью цепи температура стеклования находится в области высоких температур (даже выше термического разложения) и введение 30-40 % масс. пластификатора может привести к снижению температуры стеклования на 100-120 °С. В то же время у гибкоцепных полимеров, температура стеклования которых и так низка, введение пластификатора может привести лишь к небольшому ее снижению (на 10-20 °С)» [23].

Анализ влияния параметров, описанных выше и других, а также особенности переработки и эксплуатации позволяют сформулировать основные требования, которые должны быть предъявлены к пластификаторам:

- «молекулы пластификатора должны иметь такие размеры, чтобы они могли обеспечивать с одной стороны проникновение в межмолекулярное пространство и снижение температуры стеклования, а с другой – высокую температуру кипения и низкую летучесть;

- удлиненная форма молекул пластификатора является наиболее оптимальной;

- молекулы пластификатора должны легко поддаваться различным конформационным превращениям;

- молекулярный пластификатор должен быть совместим с полимером в широком диапазоне температур переработки, эксплуатации и хранения;

- для обеспечения снижения вязкости полимерного материала при его переработке пластификатор должен иметь низкую вязкость;

- пластификатор должен иметь либо низкую токсичность, либо вообще не быть токсичным;

- пластификатор должен быть совместим не только с самим полимером, но и с другими компонентами, входящими в его состав (не ускорять разложение компонентов)» [23].

Также могут быть и специальные требования, связанные с особенностями использования полимерного материала. Например, при эксплуатации полимерного материала в воде пластификатор не должен растворяться в воде и т. д.

1.5 Экссудация пластификатора

«Несовместимость полимера и пластификатора может привести к экссудации. Под экссудацией понимается свойство жидкой фазы

самопроизвольно выделяться из состава полимерного материала, вследствие уменьшения внутреннего напряжения и объема полимерной матрицы. Такой процесс является одним из наиболее существенных недостатков полимерных изделий. Миграция пластификатора может происходить как на поверхность, так и внутрь изделия» [29].

«Существует несколько факторов, которые могут привести к экссудации: изменение влажности, температуры, механическое напряжение, атмосферные воздействия и т. д. Миграция пластификатора может привести к снижению гибкости, хрупкости и растрескиванию» [29].

1.6 Фталатные пластификаторы

«Примерно 90 % всех существующих пластификаторов относятся к группе сложноэфирных. Наиболее часто встречаются эфиры фталевой кислоты: фталаты занимают более 80 % рынка, при этом свыше 90 % выпускаемых фталатов используется для пластификации ПВХ» [30].

Пластификаторы на основе фталатов отличаются большим многообразием спиртовой составляющей. Для их производства используют линейные и разветвленные первичные спирты C_4 - C_{14} . Так же часто фталаты получают этерификацией фталевого ангидрида, полученного окислением орто-ксилола [29].

Фталаты практически бесцветны и не имеют запаха. Они хорошо растворяются в органических соединениях, но имеют ограниченную растворимость в воде.

Преимущества фталатных пластификаторов:

- пластификаторы на основе фталатов устойчивы к экстракции, испарению и миграции;
- пластификаторы на основе фталатов обладают повышенной прочностью, гибкостью, атмосферостойкостью и способностью выдерживать высокие температуры;

– пластификаторы на основе фталатов расходуются экономно, в отличие от их аналоговых представителей [7].

Недостатки:

– фталатные пластификаторы не связываются с полимерами химическими связями, это приводит к выщелачиванию – попаданию химических веществ в окружающую среду;

– некоторые фталатные пластификаторы являются канцерогенами (токсинами) и могут представлять серьезную опасность для здоровья.

«В организме фталаты превращаются в метаболиты, которые разносятся по всем органам. Это приводит к поражению печени, почек, органов дыхания, вызывая астму и онкологические заболевания. В мужском организме фталаты снижают уровень тестостерона, способствуют накоплению жира и развитию инсулинорезистентности. В женском – вызывают бесплодие. На ранних сроках беременности фталаты могут привести к снижению интеллекта ребенка, так как они легко проходят сквозь плаценту» [7].

1.6.1 ДЭГФ – диэтилгексилфталат

Ди-2-этилгексилфталат (ДЭГФ, формула: $C_6H_4(C_8H_{17}COO)_2$) – это сложный эфир фталевой кислоты, с низким молекулярным весом, полученный этерификацией фталевого ангидрида 2-этилгексанолам. Характеристики ДЭГФ:

- вязкая жидкость;
- высокая летучесть;
- без цвета и запаха;
- высокая пластифицирующая эффективность;
- высокая скорость плавления;
- стойкость к УФ – излучению;
- гидрофобность;
- хладостойкость;
- мягкость;

– хорошие электрические свойства [40].

Он хорошо растворим в большей части органических растворителей, но имеет ограниченную растворимость в воде.

На рисунке 2 изображена структура ДЭГФ.

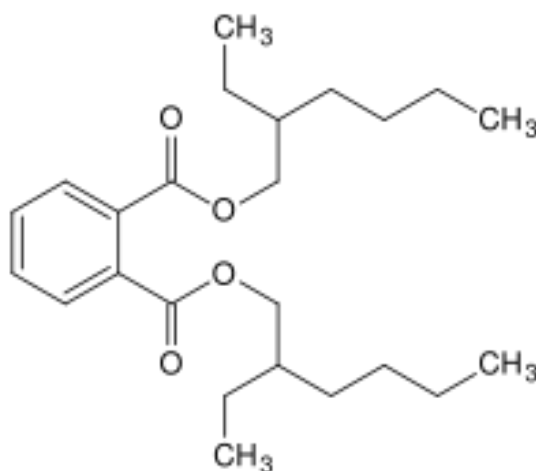


Рисунок 2 – Структура ДЭГФ [38]

ДЭГФ используется в таких областях, как:

- промышленные изделия из ПВХ, сополимеров винилхлорида и винилацетата;
- медицинские устройства, такие как катетеры, трубки и т. д.;
- покрытиях для древесины.

Данный пластификатор является одним из наиболее важных пластификаторов, который используется для переработки смол поливинилхлорида и высокополимеров (химическая смола, резина, смола уксусной кислоты, лаки, красители и т. д.). Также такой пластификатор может использоваться в качестве гидравлической и диэлектрической жидкости в различных конденсаторах и в качестве растворителя в световых стержнях. Он более экономичен в сравнении с другими пластификаторами, обеспечивает необходимые изменения физических и механических свойств, не вызывая изменений структуры полимера [38].

При всех положительных характеристиках ДЭГФ внесен в список МАИР как канцероген для человека. В Европейском союзе данное вещество относится к высокоопасному классу, которое обладает высокими рисками нанесения вреда окружающей среде, здоровью и жизни человека. В соответствии с регламентом Европейского союза данное вещество не может использоваться в большинстве изготавливаемых продуктов [30].

1.6.2 ДИНФ – диизононилфталат

Диизононилфталат (ДИНФ, формула: $C_{26}H_{42}O_4$) представляет собой ортофталат с высоким молекулярным весом, получаемый этерификацией фталевого ангидрида изонониловым спиртом. Это маслянистая жидкость без цвета и запаха. Он слабо растворим в воде, но хорошо растворим в гексане, спиртах и других органических растворителях. На рисунке 3 изображена структура ДИНФ [40].

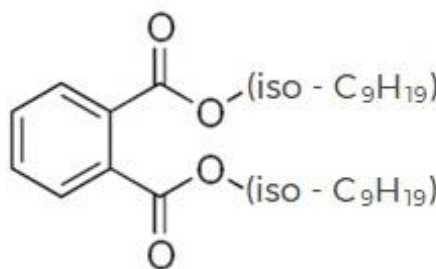


Рисунок 3 – Структура ДИНФ [13]

«ДИНФ применяется при производствах пластикатов типа ПВХ и является одной из альтернатив ДЭГФ. В отличие от ДЭГФ диизононилфталат менее летуч и более безопасен в использовании для человека» [42].

Ранее применение в чувствительных областях (производство детских игрушек, средств по уходу за ребенком и т. д.) было запрещено и рассматривался вопрос о расширении запрета границ применения. По результатам последних исследований в Европе, было принято решение, что нет необходимости вводить ограничения для использования этого вещества.

К преимуществам ДИНФ также относят:

- стабильность;
- повышенную износостойкость, морозостойкость и электроизолирующие свойства.
- стойкость к процессам гидролиза и воздействия кислорода;
- низкую летучесть.

Помимо производства полимерных материалов на основе ПВХ диизононилфталат также используется в производстве:

- каучуков и резины;
- искусственной кожи;
- антикоррозийных материалов для кузовов автомобилей;
- пластмасс для изготовления пищевых контейнеров;
- герметиков;
- материалов для тентов [13].

1.6.3 ДИДФ – диизодецилфталат

Диизодецилфталат (ДИДФ, формула: $C_{28}H_{46}O_4$) представляет собой ортофталат. Это смесь соединений, полученных в результате этерификации фталевой кислоты и изомерных дециловых спиртов. ДИДФ является однородной вязкой прозрачной маслянистой жидкостью бледно желтого цвета с горьким запахом. Он хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, но не растворяется в воде. Такой пластификатор обладает хорошей стойкостью к высоким температурам, а также повышает удельное электрическое сопротивление, что приводит к улучшению изоляционных свойств. Так как структура диизодецилфталата содержит разветвленные алкильные цепи, это способствует чувствительности к окислению при высоких температурах, что может привести к разложению ПВХ. Он имеет низкую пластифицирующую способность, и для достижения максимального эффекта при изготовлении пластика необходимо увеличивать его концентрацию. На рисунке 4 изображена структура диизодецилфталата.

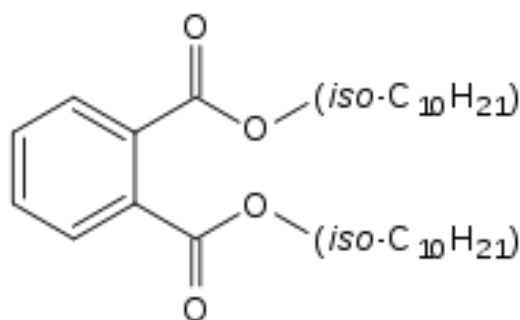


Рисунок 4 – Структура ДИДФ [40]

ДИДФ широко используется в производстве кабелей и проводов, а также для изготовления элементов внутренней отделки салона автомобиля. Также он может использоваться при производстве пленочных и листовых материалов, кухонной посуды, искусственных кож, пищевых оберток, резинотехнических изделий, фармацевтических изделиях.

В России ДИДФ не выпускается в силу дефицита спирта C_{10} .

Как и ДИНФ, ДИДФ ранее в Европе был запрещен при производстве изделий в чувствительных областях, в связи с последними исследованиями данные ограничения были сняты.

1.6.4 ДБФ – дибутилфталат

Дибутилфталат (ДБФ, формула: $C_{16}H_{22}O_4$) представляет собой эфир ортофталевой кислоты, полученный из *n*-бутанола или изобутанола (побочные продукты в производстве 2-этилгексанола). Это малолетучая жидкость, обладающая низкой вязкостью, бледно-желтого цвета с фруктовым горьким запахом. ДБФ практически нерастворим в воде, но хорошо растворим в органических растворителях (спирты, ацетон, бензол). Он чувствителен к свету, но устойчив к воздействию кислорода. На рисунке 5 изображена структура дибутилфталата.

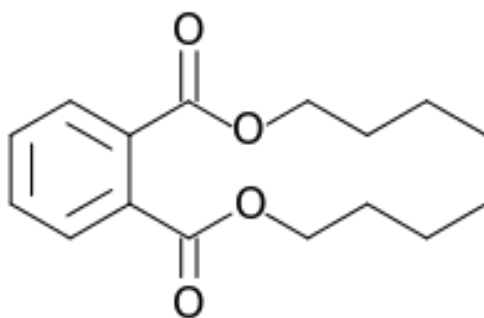


Рисунок 5 – Структура ДБФ [40]

ДБФ используется как модификатор различных полимеров, что позволяет повысить эластичность, износостойкость, прочность, долговечность, морозостойкость изделия. Также дибутилфталат применяется при изготовлении пластиков на основе ПВХ и его сополимеров (эко кожа, полиэтиленовые пленки, изоляции для проводов и кабелей, линолеум, фарфор, искусственные смолы, лаки и краски), в косметической отрасли (лаки для ногтей), в качестве растворителя, для производства репеллентов [3].

Дибутилфталат может мигрировать из пластика в окружающую среду. Регулярный контакт с парами ДБФ может привести к заболеваниям сердечно-сосудистой системы, нервной системы, желудочно-кишечного тракта и верхних дыхательных путей.

1.6.5 Другие фталатные пластификаторы

Изоалкилфталаты (например, ДИОФ, ДТДФ) не имеют метильного ответвления на предпоследнем атоме углерода алкильной цепи. Для алкильных групп, содержащих 6 или более атомов углерода, префикс «изо» просто означает «разветвленный».

Бутилбензилфталат ($C_{19}H_{20}O_4$). На рисунке 6 изображена структура бутилбензилфталата.

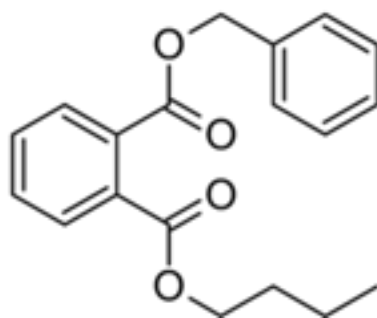


Рисунок 6 – Структура бутилбензилфталата [40]

Бутилбензилфталат – это сложный эфир фталевой кислоты, бензилового спирта и *n*-бутанола. При горении – разлагается, образуя токсичные летучие соединения. Реагирует с окислителями. Он используется в качестве пластификатора ПВХ, сополимеров винилхлорида, целлюлозной смолы. Исследования показали, что вещество может оказывать негативное воздействие на репродуктивные функции или развитие человека.

Диизогептилфталат (ДИГФ, $C_{22}H_{34}O_4$). На рисунке 7 изображена структура диизогептилфталата.

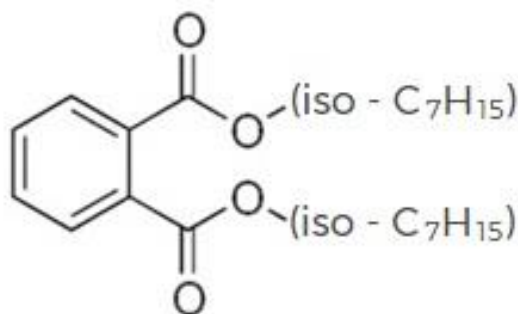


Рисунок 7 – Структура диизогептилфталата [40]

ДИГФ представляет собой смесь химических соединений, содержащих различные изогептиловые эфиры фталевой кислоты. Диизогептилфталат обычно применяется в производстве лакокрасочных материалов.

Дигексилфталат (ДГФ, $C_6H_4(COOC_6H_{13})_2$). На рисунке 8 изображена структура дигексилфталата.

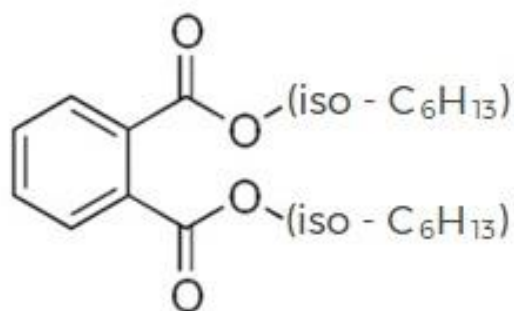


Рисунок 8 – Структура дигексилфталата [40]

ДГФ – это один из видов фталатных пластификаторов, в которых алкильные боковые цепи могут включать в себя различные разветвления.

Диизоундецилфталат (ДИУФ). На рисунке 9 изображена структура диизоундецилфталата.

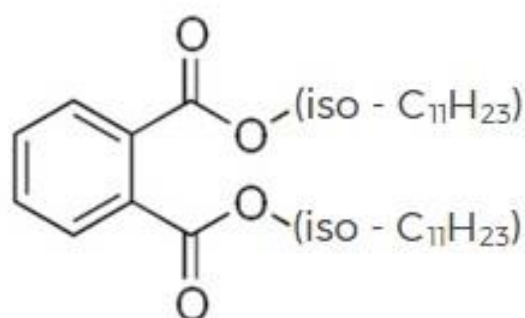


Рисунок 9 – Структура диизоундецилфталата [40]

Диизоундецилфталат – это высокомолекулярный пластификатор, который обладает низкой летучестью. Такой фталатный пластификатор часто используется в высокотемпературных процессах (например, при изготовлении изоляции термостойких кабелей). В отличие от диэтилгексилфталата он не накапливает влагу.

Диметилфталат (ДМФ, $C_{10}H_{10}O_4$). На рисунке 10 изображена структура диметилфталата.

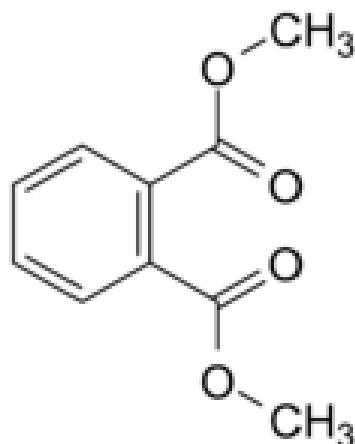


Рисунок 10 – Структура диметилфталата [40]

ДМФ представляет собой диметилвый эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты, полученный этерификацией фталевого ангидрида метанолом в присутствии кислотного катализатора. Это бесцветная жидкость с легким ароматным запахом. Он растворим в органических растворителях (этанол, бензол, ацетон и т.д.) и плохо растворим в воде, обладает высокой температурой плавления (2 °С) и высокой температурой кипения (283 °С). Его применяют в качестве пластификатора для изделий на основе целлюлозы, виниловых полимеров и каучуков, а также в качестве компонента репеллентов.

Диизотридецилфталат (ДТДФ, $C_{34}H_{58}O_4$). На рисунке 11 изображена структура диизотридецилфталата.

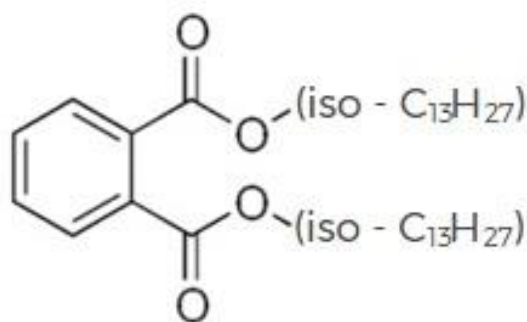


Рисунок 11 – Структура диизотридецилфталата [40]

Диизотридецилфталат представляет собой высокомолекулярный диалкилфталат, который используется в качестве пластификатора. Он нашел свое применение в областях, в которых требуется высокотемпературные пластификаторы для обработки ПВХ [30].

Выбор альтернативных пластификаторов, вместо фталатных, в основном базируется на анализе следующих критериев. Такими критериями являются:

- расход пластификатора;
- совместимость с полимером, устойчивость к окислению кислородом, гибкость при низких температурах и т. д.;
- существующие ограничения условий обработки пластика (низкие температуры или высокая скорость обработки) [2].

Пластификаторы, которые могут быть использованы для этих критериев, указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Альтернативные пластификаторы [40]

Критерий	Подходящий пластификатор
Стоимость	Диоктилтерефталат
	Эпоксидное соевое масло
Совместимость	Бензоаты (дибензоаты)
	Эфиры алкилсульфоновой кислоты
	Тримелитаты

Продолжение таблицы 1

Устойчивость к окислению кислородом	Тримеллитаты
	Эфиры алкилсульфоновой кислоты
Гибкость при низких температурах	Сложные эфиры алифатических двухосновных кислот
	Некоторые производные растительных масел (например, сложные эфиры ацелированных моноглицеридов, сложные моноэфиры жирных кислот).
Растворимость пластификатора	Бензоаты (дибензоаты)
	Некоторые производные растительных масел (например, сложные эфиры ацелированных моноглицеридов, сложные моноэфиры жирных кислот)
Огнестойкость	Сложные эфиры фосфорной кислоты
Устойчивость к высоким температурам	Тримеллитаты
	Некоторые производные растительного масла
Низкая вязкость	Эфиры бензоата (кроме дибензоата)
	Эфиры двухосновных алифатических кислот
Устойчивость к экстракции растворителем	Полиэфиры
Устойчивость к гидролизу	Эфиры алкилсульфоновой кислоты

1.7 Терефталатные пластификаторы

В связи с тем, что пластификаторы на основе фталатов оказывают негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду, в настоящее время активно ведутся исследования, направленные на поиск аналогов. Одним из наиболее распространенных аналогов фталатов являются их изомеры – терефталаты. Наиболее популярный представитель – ди-2-этилгексилтерефталат, который признан нетоксичным. Молекула ди-2-этилгексилтерефталата изображена на рисунке 12.

Ди-2-этилгексилтерефталат получают реакцией терефталевой кислоты и метиловых эфиров терефталевой кислоты с 2-этилгексанолом при нагревании в присутствии катализатора с одновременной отгонкой выделяющейся воды или метанола. В таблице 2 представлены некоторые преимущества терефталатных пластификаторов.



Рисунок 12 – Молекула пластификатора ДОТФ [40]

Таблица 2 – Свойства терефталатных пластификаторов [40]

Параметр	Показатель
Расход	Низкий
Совместимость с полимером ПВХ	Высокая
Окисление воздухом	Низкая
Гибкость (при низких температурах)	Средняя
Растворимость пластификатора в органических соединениях	Высокая
Огнестойкость	Низкая
Стойкость при высоких температурах	Высокая
Устойчивость к экстракции растворителем	Низкая
Устойчивость к гидролизу	Средняя

Диалкилтерефталаты с боковыми цепями, в основу которых входит более 8 атомов углерода, имеют ограниченную совместимость с ПВХ. В случае, если в углеводородной цепи содержится менее 8 атомов углерода, то пластификаторы обладают повышенной летучестью [19].

1.8 Адипиновые пластификаторы

Адипаты, в применении совместно с ПВХ, по сравнению с фталатами, которые имеют аналогичную длинную алкильную цепь, обладают хорошими низкотемпературными свойствами.

Пластификаторы на основе алифатических двухосновных кислот (например, адипиновая кислота, изображенная на рисунке 13) и диолов обладают повышенной прочностью. Их классифицируют не как адипаты, а как полиэфиры. Многие из них обладают низкой растворимостью, высокой вязкостью и могут быть чувствительны к влаге.

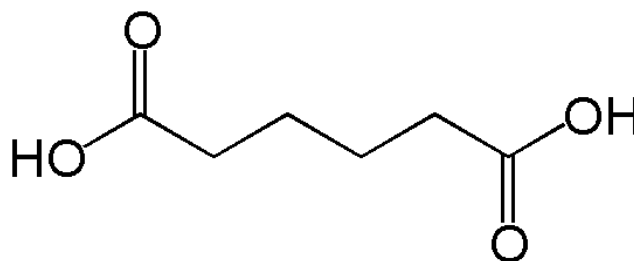


Рисунок 13 – Адипиновая кислота [1]

Преимущества данных пластификаторов описаны в таблице 3.

Таблица 3 – Некоторые свойства адипатных пластификаторов [40]

Параметр	Показатель
Расход	Высокий
Совместимость с полимером ПВХ	Средняя
Атмосферостойкость на открытом воздухе	Низкая
Гибкость при низких температурах	Средняя
Растворимость пластификатора	Средняя
Огнестойкость	Низкая
Использование при высоких температурах	Низкая
Устойчивость к экстракции растворителем	Высокая
Устойчивость к гидролизу	Средняя
Устойчивость к гидролизу	Средняя

Адипатные пластификаторы летучие, с низкой температурой плавления, при взаимодействии с ПВХ могут мигрировать. Они имеют более высокую стоимость по сравнению с некоторыми другими альтернативными пластификаторами. Обычно адипатные пластификаторы используются в смеси с высоким содержанием фталатов для обеспечения оптимальных пластифицирующих свойств.

1.9 Бензоатные пластификаторы

Сложные эфиры бензойной кислоты – монобензоаты и дибензоаты являются хорошей альтернативой фталатных пластификаторов. Такие пластификаторы имеют широкий диапазон совместимости с ПВХ и другими полимерами, используемыми в производстве различных пластизолов. Пластификаторы на основе бензоатных сложных эфиров были разработаны в качестве пластификаторов специального назначения [37].

«К монобензоатным сложным эфирам, используемым в качестве пластификаторов, относятся изодецилбензоат, изононилбензоат и 2-этилгексилбензоат. Из-за высокой летучести монобензоаты обычно используются только в качестве добавок, повышающих растворимость, тем самым регулируя вязкость в ПВХ пластизолах. Монобензоаты в общем не относятся к числу высокоактивных сольватобразователей, хотя они могут быть использованы в сочетании с ними. Они не являются в той же мере пригодными в качестве пластификаторов как дибензоатные пластификаторы, поскольку они менее совместимы с ПВХ, нежели соответствующие дибензоаты. Тем не менее, монобензоаты совместимы с эмульсионными полимерами, такими как полимеры акриловых и/или виниловых сложных эфиров» [27].

Одним из основных способов получения является прямая этерификация бензойной кислоты одноатомными спиртами и гликолями. Также известен

способ получения изононилбензоата этерификацией бензойной кислоты промышленной смесью изононилловых спиртов С₉.

Дибензоаты увеличивают скорость переработки виниловых композиций за счет сплавления пластизолой ПВХ, а также понижают температуру желатинизации. Бензоатный пластификатор может состоять из смеси различных эфиров бензойной кислоты, что улучшает его реологические и сольватирующие свойства [5].

«Бензоаты также используют как добавки. Они обладают хорошей устойчивостью к ультрафиолетовому излучению, отличной стойкостью к пятнам, хорошей стойкостью к экстракции масла, а также высокой сольватирующей способностью. Низкий молекулярный вес дает таким пластификаторам технологические преимущества за счет снижения температуры обработки» [27].

Бензоаты очень летучи по своей природе. Существует множество уникальных химических реагентов с дифференцированными характеристиками. Дибензоаты при низкой температуре обладают пониженной пластичностью, что может приводить к снижению текучести пластизоля.

Некоторые свойства бензоатных пластификаторов указаны в таблице 4.

Таблица 4 – Некоторые свойства бензоатных пластификаторов [40]

Параметр	Показатель
Расход	Средний
Совместимость с полимером ПВХ	Высокая
Атмосферостойкость	Высокая
Гибкость при низких температурах	Низкая
Растворимость пластификатора	Высокая
Огнестойкость	Низкая
Устойчивость к экстракции растворителем	Низкая
Устойчивость к гидролизу	Средняя

Бензоаты обладают оптимальными характеристиками в ПВХ и других термопластичных полимерах. Многие используют бензоаты, как один из компонентов смеси пластификаторов. Бензоаты (особенно дибензоаты) используются в некоторых гибких полах из ПВХ (эластичные полы).

1.10 Цитратные пластификаторы

Эфиры на основе цитратов имеют большой спрос, так как относятся к натуральным компонентам, изготовленным на биологической основе, и обладают низкой токсичностью, а также они одобрены Министерством здравоохранения США. В связи с этим их используют во многих игрушках из ПВХ и изделиях для упаковки и хранения продуктов питания [40].

Такие пластификаторы обладают хорошей гибкостью при низких температурах, обеспечивают хорошую теплостойкость и светостойкость. Однако, цитратные пластификаторы обладают высокой летучестью, что приводит к значительным потерям при использовании в различных материалах. Они не практичны при изготовлении эластичных материалов, таких как кабели, полы или кровля [21].

Цитраты или эфиры лимонной кислоты используются для пластификации виниловых смол в игрушках, медицинских устройствах и пустышках для младенцев. Они находят применение в пищевой упаковочной пленке и фармацевтических препаратах. Цитраты совместимы с такими полимерами, как поливинилхлорид, поливиниловый спирт, поливинилбутираль, полипропилен. Эфиры лимонной кислоты также используются в качестве ингибиторов пенообразования.

1.11 Тримеллитатные пластификаторы

Тримеллитовый ангидрид (ТМА) представляет собой карбоновую кислоту, структура которой аналогична фталевому ангидриду. На рисунке 14 изображена формула тримеллитового ангидрида.

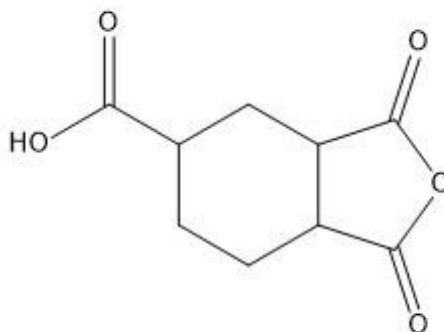


Рисунок 14 – Тримеллитовый ангидрид [41]

«Это кристаллический продукт в виде белых хлопьев, который обладает низкой летучестью, высокой устойчивостью к экстракции, хорошей растворимостью в этаноле, ацетоне и других органических растворителях и слабой растворимостью в воде. В таблице 5 показаны некоторые характеристики тримеллитатных пластификаторов» [41].

Таблица 5 – Некоторые свойства тримеллитатных пластификаторов [40]

Параметр	Показатель
Расход	Высокий
Совместимость с полимером ПВХ	Высокая
Атмосферостойкость	Высокая
Гибкость при низких температурах	Низкая
Растворимость пластификатора	Средняя
Огнестойкость	Низкая
Устойчивость к экстракции растворителем	Средняя
Устойчивость к гидролизу	Средняя

Тримеллитовый ангидрид перерабатывается в эфиры для производства пластификаторов (например, триоктилтримеллитат), которые в дальнейшем используются при пластификации ПВХ и в сферах с необходимостью, повышенной термостабильности:

- в производстве полиэфирных смол для порошковых покрытий;
- полиамид-имидных смол для изоляции лаков;
- водорастворимых покрытий из алкидных смол;
- смазок, в качестве связующего стекловолокна и других материалов;
- в качестве отвердителя эпокси- и других смол;
- в качестве компонента для антикоррозионных покрытий, полимеров, красок, красителей и фармацевтических средств;
- в производстве высокотемпературных пластиков, изоляционных материалов, прокладок и автомобильной обивки.

1.12 Пластификаторы на биологической основе

В рамках устойчивого развития пластификаторы на биологической основе продолжают приобретать все большее значение. Будучи основанными на биологическом сырье, они обладают двойным преимуществом:

- являются альтернативой фталатам;
- снижают нашу зависимость от сырья на основе ископаемого топлива.

Как следует из названия, биопластификаторы по большей части основаны на следующих компонентах:

- эпоксидированное соевое масло;
- эпоксидированное льняное масло;
- касторовое масло;
- пальмовое масло;

- другие растительные масла;
- крахмал;
- сахара (включая сложные эфиры изосорбида) и другие [12].

Есть еще несколько пластификаторов, основанных на изосорбидах и алкановых кислотах из возобновляемых источников. Изосорбидные диэфиры представляют собой нетоксичную альтернативу фталатам и обладают многообещающими свойствами для ПВХ.

Пластификаторы на биологической основе, получаемые из природных или возобновляемых источников, иногда применяются для использования в материалах, контактирующих с пищевыми продуктами, а также в медицинских целях. Такие пластификаторы могут использоваться в производствах детских игрушек, ниблеров и других. Некоторые из них также нашли применение в производстве изоляции и оболочке проводов, бытовых и потребительских товарах, напольных покрытиях, подложке для ковров и других применениях в строительстве [39].

Химически эпоксидные пластификаторы представляют собой сложные эфиры, содержащие одну или несколько эпоксидированных двойных связей, например, эпоксидированное соевое масло и эпоксидированное льняное масло. Окисление олефиновой двойной связи до оксирановой структуры приводит к образованию эпоксидных групп [9].

Наличие эпоксидной группы позволяет этим пластификаторам повышать термостойкость изготавливаемых изделий из ПВХ. При более высоких концентрациях эпоксидные пластификаторы иногда проявляют несовместимость с ПВХ [33].

К недостаткам таких пластификаторов относятся:

- низкая сольватирующая способность;
- высокая вязкость;
- плохие свойства при низких температурах.

Другие производные растительных масел (например, моноэфиры, полученные из жирных кислот или растительных масел, или ацетилированные

моноглицериды, полученные из растительных масел) могут иметь лучшую растворимость, совместимость и свойства при низких температурах, но обладают высокой летучестью [39].

1.13 Пластификаторы на основе побочных продуктов производства изопрена

На сегодняшний день существует проблема в ограниченности ассортимента отечественных пластификаторов нефтяного и синтетического происхождения для каучуков и полярных полимеров. Так, используемые в производстве пластификаторов алифатические одноатомные спирты C_7 , C_9 , C_{10} не выпускаются российскими предприятиями. Для развития производства востребованных пластификаторов возможна замена алифатических одноатомных спиртов на диоксановые спирты, образующиеся как побочные продукты производства изопрена из изобутилена и формальдегида [18].

«Фракция диоксановых спиртов – это бесцветная прозрачная жидкость, с температурой кипения $t_{\text{кип}} = 225-250$ °С и плотностью $\rho^{20} = 1,058$ г/см³ которая находится в составе оксанола (побочный продукт синтеза диметилдиоксана). Содержание спиртов в подготовленной фракции составило 62,6-64 % мас; остальное - побочные продукты реакции конденсации формальдегида и изобутилена. По литературным данным смесь диоксановых спиртов представлена тремя изомерами с общей формулой $C_7H_{14}O_3$ и молярной массой 146 г/моль; им соответствуют следующие структуры, изображенные на рисунке 15» [12].

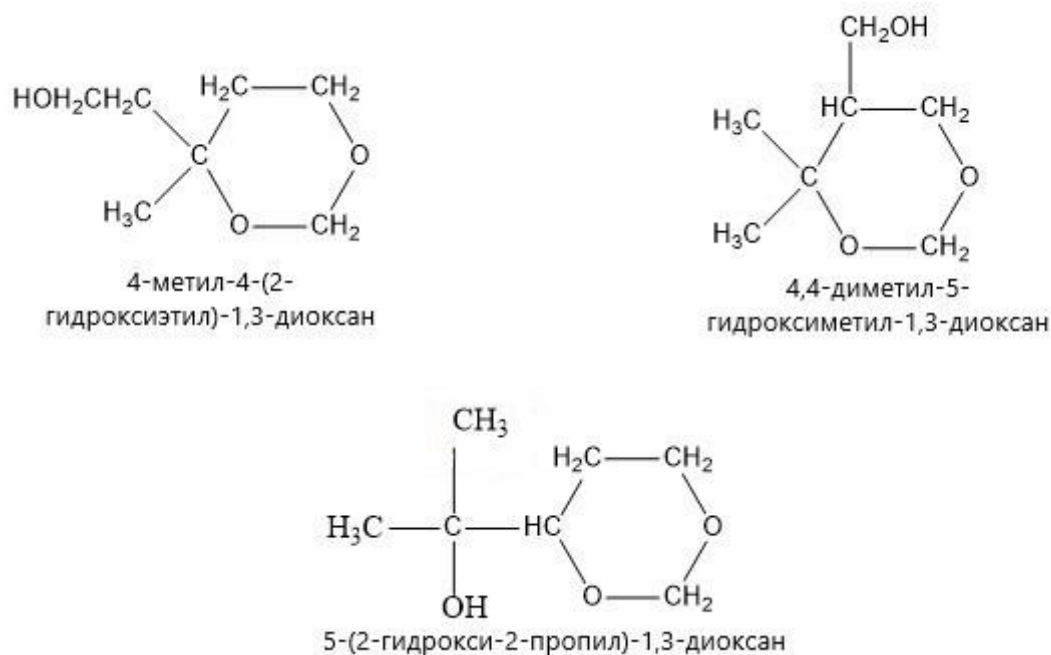


Рисунок 15 – Изомеры диоксановых спиртов [12]

Основным компонентом смеси диоксановых спиртов по литературным данным является изомер (I), содержание которого составляет 50-60 %.

«В приложении А представлена хроматограмма, полученная на приборе Finnigan Trace DSQ. Методом ГХ-МС химической ионизацией изобутаном были определены m/z основных компонентов» [12].

«По литературным данным известно, что основным компонентом фракции диоксановых спиртов является 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан. Пик с временем удерживания 9,37 мин и m/z 147 может соответствовать данному соединению.

Компонент с временем удерживания 8,38 мин и m/z 147 не расходуется во время реакции переэтерификации. Поэтому предположительно, что этот пик соответствует третичному диоксановому спирту (5-(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксану).

Таким образом, оставшийся пик с временем удерживания 9,23 мин и m/z 147 соответствует 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксану.

Соединения, соответствующие пикам с временами удерживания 10,17 мин, 11,07 мин, 11,22 мин, 13,07 мин, 13,67 мин, не расходуются при реакции переэтерификации. На основании литературной информации о продуктах, образующихся при производстве изопрена, и их молярных массах установлено, что данные пики соответствуют производным 1,3-диоксанов. В структурах этих соединений не содержится гидроксильных групп, они не могут быть конкурентами в реакции переэтерификации и выполняют роль инертного растворителя» [12].

1.13.1 Вторичные пластификаторы

Вторичные пластификаторы – это пластификаторы, в которых присутствует ограниченная совместимость с полимером. Обычно они не применяются как самостоятельные, а используются в смеси с первичными пластификаторами [31].

На сегодняшний день существует проблема в ограниченности ассортимента отечественных пластификаторов нефтяного и синтетического происхождения для каучуков и полярных полимеров [20]. В связи с этим при производстве ПВХ наиболее популярными вторичными пластификаторами являются ЭДОС, ДИС и флотореагент оксаль Т-92 (смесь формалей и олигомеров диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров). По сравнению с широко используемыми фталатными пластификаторами, они имеют положительные гигиенические характеристики (III и IV класс опасности) и более низкую стоимость. Вторичные пластификаторы также обладают рядом недостатков – повышенная летучесть, гидрофильность, невысокая пластифицирующая способность, низкие термические характеристики, низкую совместимость с ПВХ [11].

«Недавно появился новый вид пластификатора, синтезированный на основе ВПП производства изопрена, а именно особым образом стабилизированная смесь высококипящих эфиров диоксановых спиртов (4-метил-1,3-диоксан-4-этанол) – пластификатор ДЭС М-2. Такой пластификатор, в отличие от вышеперечисленных, обладает меньшей

летучестью и более высокой температурой вспышки. Характеристики вторичных пластификаторов указаны в таблице 6» [4].

Таблица 6 – Характеристики вторичных пластификаторов [4]

Наименование показателя	Результаты анализов		
	ЭДОС	Флотореагент Оксаль Т-92	ДЭС М-2
Внешний вид	Прозрачная не расслаивающаяся жидкость от желтого до темно-коричневого цвета		Маслянистая жидкость желтого цвета
Плотность, г/см ³	1,08±0,03	1,02-1,12	1,102
Температура вспышки, °С	137	130	165
Массовая доля летучих веществ, %	0,6	0,9	0,2

«Согласно исследованиям, пластификатором ДЭС М-2 можно заменить до 30 % ДОФ без ухудшения их физико-механических и эксплуатационных характеристик. В ПВХ пластикатах, к которым не предъявляются высокие требования по морозостойкости и потерям веса при прогреве, с учетом хорошей термодинамической совместимости и при отсутствии отрицательного влияния на технологические свойства степень замещения ДОФ на ДЭС-2 может быть увеличена» [4].

Таким образом, даже самые широко используемые фталатные пластификаторы имеют существенные ограничения по применению, а их альтернативы производятся в меньшем объеме и с большими затратами [22]. Для снижения стоимости сырья возможна замена алифатических одноатомных спиртов на диоксановые спирты, являющиеся побочными продуктами производства изопрена. Поэтому был проведен патентный поиск по использованию диоксановых спиртов для получения пластификаторов [4]

1.13.2 Пластификаторы на основе сложных эфиров диоксановых спиртов

Для изучения возможных способов переработки диоксановых спиртов был проведен патентный поиск.

В таблице 7 представлены патентованные способы получения пластификаторов, в которых сырьем являются диоксановые спирты, и краткое описание таких способов.

Таблица 7 – Патентный поиск

Номер патента	Авторы	Сырье	Краткое описание
RU 2569645	Глазко И.Л. Леванова С.В. Соколов А.Б. Красных Е.Л. Соколова А.А.	Дибутиладипинат; диоксановые спирты.	«Данное изобретение является способом получения пластификатора, который получают путем переэтерификации сложных эфиров адипиновой кислоты и диоксановых спиртов в присутствии катализатора тетрабутоксититана (0,02 мас.%), при мольном соотношении реагентов дибутиладипинат/диоксановые спирты = 1/1,5÷1,7, температура переэтерификации 170-180 °С, состав полученного продукта: сумма диэфиров диоксановых спиртов 15-35 %, сумма моноэфиров диоксановых спиртов - 50-55 %, остальное до 100 % - непрореагировавшие исходные реагенты» [26].
RU 2260606	Глазко И.Л. Гурьянова О.П. Леванова С.В. Соколов А.Б. Красных Е.Л. Соколова А.А. Иванов И.В. Кузнецов А.Г.	Адипиновая кислота; спирты C ₁ -C ₅ ; диоксановые спирты;	«Данное изобретение направлено на получение пластифицирующей композиции, предназначенную для поливинилхлоридных изделий, полученную путем процесса этерификации адипиновой кислоты спиртами» [25].
	Овсянников М.В. Федотов Ю.И. Барышников М.Б. Старшинов Б.Н.		«C ₁ -C ₅ на кислотном катализаторе с отгонкой избыточного спирта, переэтерификацией фракцией диоксановых спиртов с содержанием диоксановых нейтрализацией полученного эфира в вакууме с последующей спиртов не менее 40 %, с температурой начала кипения не менее 225 °С и температурой вспышки не ниже 120 °С в присутствии стеарата цинка с последующей отгонкой непрореагировавших диоксановых спиртов» [25].
RU 2788757	Орлов Ю.Н. Голованов А.А.	Полиэтилен-терефталат; диоксановые спирты	«Способ получения пластифицирующей композиции, включающий переэтерификацию сложных диэфиров терефталевой кислоты и низших спиртов одноатомными спиртами большей молекулярной массы в присутствии катализатора, отгонку низших спиртов и избытка одноатомных спиртов большей молекулярной массы, отличающийся тем, что в качестве сложного диэфира терефталевой кислоты используется вторичный полиэтилентерефталат, образующийся, в частности, при измельчении использованной тары для бутилированной воды и других напитков, а в качестве источника одноатомных спиртов, используемых для переэтерификации, - крупнотоннажный побочный продукт производства изопрена из изобутилена и формальдегида - флотореагент-оксаль марки оксанол содержащий фракцию диоксановых спиртов общей формулы C ₇ H ₁₄ O ₃ » [28].

В ходе проведения патентного поиска были рассмотрены следующие патенты:

– в патенте RU 2260606 описан метод получения пластификатора путем взаимодействия спиртов и адипиновой кислоты. По основным показателям такой пластификатор превосходит ДБФ и соответствует ДОФ. Недостатками этого способа являются проведение синтеза в кислой среде, что может привести к разложению диоксановых спиртов, а также сложность получения пластификатора;

– в патенте RU 2569645 представлен способ получения пластификатора путем переэтерификации дибутиладипината диоксановыми спиртами. Недостатком способа получения данного пластификатора является необходимость предварительной стадии получения дибутиладипината;

– в патенте RU 2788757 представлен способ получения пластификатора путём переэтерификации вторичного полиэтилентерефталата диоксановыми спиртами. Преимуществом предложенного решения является расширение сырьевых источников для производства пластификаторов, переработка крупнотоннажных отходов термопластов, в частности использованной упаковочной тары, и улучшение качества пластификаторов.

1.20 Вывод по разделу

Для изучения существующих пластификаторов, их свойств, преимуществ и недостатков, в разделе литературный обзор была подробно представлена классификация пластификаторов, а также их наиболее популярные виды. Отдельное внимание уделено существующим альтернативным пластификаторам и способам их применения.

Наиболее оптимальным аналогом для заметы фталатных пластификаторов является пластификатор на основе терефталевой кислоты. В качестве замены спиртов, могут быть использованы диоксановые спирты,

которые являются побочным продуктом производства изопрена. Для изучения способов получения пластификаторов на их основе был проведен патентный поиск.

По результатам патентного поиска наиболее перспективным представляется способ получения пластифицирующей композиции, включающий переэтерификацию сложных диэфиров терефталевой кислоты и низших спиртов диоксановыми спиртами [28].

Целью данного исследования является определение оптимальных значений технологических параметров получения пластификатора на основе сложных эфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов.

В качестве источника сложных эфиров терефталевой кислоты была выбран вторичный полиэтилентерефталат (ПЭТФ-флекс), представляющий собой продукт переработки использованной тары для бутилированной воды и других напитков.

2 Экспериментальная часть

2.1 Характеристика сырья

2.1.1 Оксанол

Оксанол – это крупнотоннажный побочный продукт производства изопрена, содержащий до 70% диоксановых спиртов. Он является товарным продуктом и имеет следующие характеристики, представленные в таблице 8.

Таблица 8 – Основные характеристики оксанола

Наименование показателей	Показатель
Внешний вид	Подвижная жидкость от бесцветного до светло-желтого, светло-зеленого цвета
Массовая доля ДМД, %, не более	-
Массовая доля диоксановых спиртов, % не менее	55
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,3
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	120
Температура застывания, °С, не выше	-
Температура начала кипения, °С, не менее	225
Плотность, г/см ³	1,06 - 1,1
Массовая доля воды, %, не более	0,15
Массовая доля механических примесей, %	0,05

В приложении Б приведена хроматограмма, полученная при исследовании оксанола в НИЛ-13 ТГУ на хроматографе Кристаллюкс-4000М. В таблице 9 представлены результаты хроматографического анализа.

Таблица 9 – Результаты хроматографического анализа

Компонент	Детектор	Время, мин	Окно, мин	Концентрация, %
ДС1	ПИД-2	13,08	0,5	31,4
ДС2	ПИД-2	13,62	0,5	25,1
ДС3	ПИД-2	13,79	0,5	0,9
Σ	-	-	-	57,4

Из приведённых данных видно, что наибольшую концентрацию в оксаноле имеет 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан, пик которого соответствует времени удерживания 13,62 мин и концентрация которого составляет 31,4 %.

Вторым по содержанию является 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксан. Его концентрация в смеси составляет 25,1 %.

Наименьшее содержание имеет 5-(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксан. Его концентрация достигает 0,9 %.

2.1.2 Полиэтилентерефталат

В ходе данного исследования был использован вторичный полиэтилентерефталат. Его основные характеристики представлены в таблице 10, структура ПЭТ показана на рисунке 16.

Таблица 10 – Основные характеристики полиэтилентерефталата [16]

Параметр	Значение
Внешний вид	Частицы неправильной формы
Цвет	Прозрачный, голубой, зеленый, коричневый либо их оттенки
Размер частиц (фракция) до 95 % массы	6-12 мм
Температура плавления	246-250 °С
Характеристическая вязкость	Не менее 70 мг/л
Содержание прочих пластиков, кроме ПВХ	0 %
Содержание ПВХ	0%
Содержание клея	0 %
Содержание бумаги	0 %
Содержание металла, в том числе цветного	0 %
Насыпная плотность	260-280 г/л
Влажность (при взвешивании)	До 1 % массы

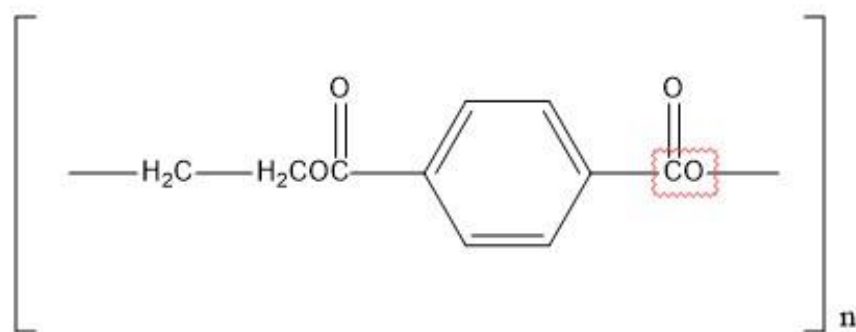


Рисунок 16 – Структурная формула полиэтилентерефталата [16]

2.1.3 Тетрабутоксититан

«Тетрабутоксититан $C_{16}H_{36}O_4Ti$, $(C_4H_9O)_4Ti$ (тетрабутилат титана, тетрабутилтитанат) – это прозрачная вязкая жидкость желтого цвета. Опалесценция не допускается, то есть наличие помутнения говорит о том, что химическое вещество не пригодно для использования» [35].

Данное химическое соединение горючее, не растворяется в воде, но отлично растворяется в спирте.

Основные характеристики представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Основные характеристики тетрабутоксититана [35]

Параметр	Значение
Молекулярная масса	320,5 г/моль
Плотность	900,4 кг/см ³
Температура кипения	278 °С
Коэффициент диффузии пара в воздухе	0,0336
Удельная теплота сгорания	30,6 Мдж/кг
Температура вспышки	78 °С

«Тетрабутоксититан «тех» (тетрабутилат титана, тетрабутилтитанат) широко применяется в химической промышленности в качестве катализаторов и отвердителей. С его помощью производят лаки и краски. Также данное

химическое соединение используют в кожевенной промышленности, чтобы повысить водоотталкивающие показатели материала» [35].

В работе тетрабутоксититан был синтезирован и предоставлен НИЛ-13 ТГУ. Его использовали в виде 30 %-го раствора в н-бутаноле в качестве катализатора.

2.2 Методики

2.2.1 Методика синтеза

В трехгорлую колбу вносят оксанол и ПЭТ-флекс в различном мольном соотношении диоксановые спирты : полиэтилентерефталат. Реактор помещают на глицериновую баню и в токе азота оставляют до полного растворения частиц ПЭТ. Затем вносят катализатор (тетрабутоксититан) в соотношении 1 г ПЭТ – 0,1 мл катализатора и в течение экспериментально определенного времени проводится синтез. Из полученной смеси под вакуумом 10 мм рт. ст при температуре 190 ± 10 °С отгоняют непрореагировавшие диоксановые спирты, этиленгликоль и балластные компоненты.

В ходе данной работы были проверены следующие условия опыта:

- температура синтеза 170-180 °С, 190-200 °С и 200-210 °С;
- время протекания синтеза 30-180 мин;
- мольное соотношение реагентов 3:1, 2,5:1.

2.2.2 Методика определения числа омыления

В конической колбе взвешивают 0,5 г пробы пластификатора и приливают 0,5 мл дистиллированной воды и 10 мл 0,5 Н спиртового раствора КОН. К колбе присоединяют холодильник и помещают на 1 час в кипящую водяную баню. Затем в данный раствор вносят 1-2 капли фенолфталина и титруют 0,2 Н серной кислотой до обесцвечивания. Параллельно в тех же условиях и с теми же реактивами, но без пластификатора, проводят контрольный опыт.

«Число омыления (X) в мг КОН/г вещества вычисляют по формуле 1

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 56,1}{m} \cdot C_{\text{к-ты}} \quad (1)$$

где V_1 - объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл;

V_2 - объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование раствора с анализируемой пробой, мл;

56,1 - масса гидроокиси калия, содержащаяся в 1 мл раствора концентрации точно 1 моль/л, мг/мл;

m — масса пробы, г;

$C_{\text{к-ты}}$ — концентрация серной кислоты, г-экв/л» [10].

2.3 Результаты проведенных исследований

В ходе реакции переэтерификации между диоксановыми спиртами и полиэтилентерефталатом роль нуклеофила выполняет молекула диоксанового спирта [14].

На рисунке 17 приведена реакция переэтерификации полиэтилентерефталата диоксановыми спиртами.

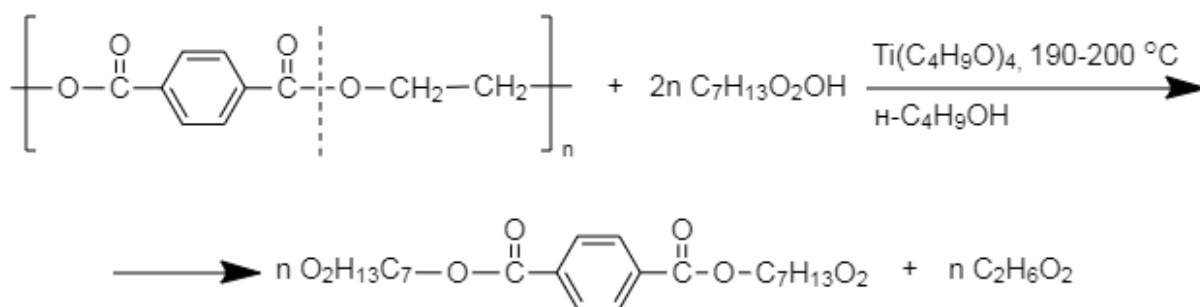


Рисунок 17 - Реакция переэтерификации полиэтилентерефталата диоксановыми спиртами

Взаимодействие полиэтилентерефталата с диоксановыми спиртами происходит в присутствии катализатора – тетрабутоксититана.

При проведении исследования варьировали три параметра реакции:

- продолжительность опыта;
- температура;
- мольное соотношение компонентов [17].

Результаты экспериментов приведены в таблицах 12-24.

Таблица 12 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №1

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
190-200	3:1	30	49,8	201
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,81	Пластификатор		19,36
ПЭТ	5,00	Отгон		8,40
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		0,17
Итого	27,93	Итого		27,93

Таблица 13 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №2

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
190-200	3:1	60	35,2	136
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,78	Пластификатор		20,98
ПЭТ	5,00	Отгон		5,92
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		1,00
Итого	27,90	Итого		27,90

Таблица 14 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №3

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
190-200	3:1	90	96,4	253
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,76	Пластификатор		10,46
ПЭТ	5,00	Отгон		16,22
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		1,20
Итого	27,88	Итого		27,88

Таблица 15 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №4

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
190-200	3:1	120	81,0	212
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,76	Пластификатор		13,59
ПЭТ	5,00	Отгон		13,62
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		0,67
Итого	27,88	Итого		27,88

Таблица 16 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №5

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
170-180	3:1	120	25,5	103
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,80	Пластификатор		22,98
ПЭТ	5,00	Отгон		4,30
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		0,64
Итого	27,92	Итого		27,92

Таблица 17 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №6

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
170-180	3:1	150	76,3	200
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,79	Пластификатор		14,63
ПЭТ	5,00	Отгон		12,85
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		0,43
Итого	27,91	Итого		27,91

Таблица 18 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №7

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
170-180	3:1	180	67,5	236
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,82	Пластификатор		15,33
ПЭТ	5,00	Отгон		11,39
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		1,22
Итого	27,94	Итого		27,94

Таблица 19 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №8

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
200-210	3:1	30	59,6	106
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,77	Пластификатор		16,37
ПЭТ	5,00	Отгон		10,03
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		1,49
Итого	27,89	Итого		27,89

Таблица 20 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №9

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
200-210	3:1	60	71,9	112
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,78	Пластификатор		14,12
ПЭТ	5,00	Отгон		12,10
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		1,68
Итого	27,90	Итого		27,90

Таблица 21 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №10

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
200-210	3:1	90	86,6	147
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	22,77	Пластификатор		11,82
ПЭТ	5,00	Отгон		14,58
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		1,49
Итого	27,89	Итого		27,89

Таблица 22 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №11

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
190-200	2,5:1	90	65,0	119
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	19,0	Пластификатор		13,77
ПЭТ	5,00	Отгон		8,49
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		1,86
Итого	24,12	Итого		24,12

Таблица 23 – Материальный баланс лабораторного эксперимента №12

Температура протекания опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Длительность опыта, мин	Выход отгона, % от теоретического	Число омыления, мг КОН/г
200-210	2,5:1	90	72,3	123
Материальный баланс				
Приход		Расход		
	м, г			м, г
Оксанол	19,0	Пластификатор		12,44
ПЭТ	5,00	Отгон		9,44
Тетрабутоксититан	0,12	Потери		2,24
Итого	24,12	Итого		24,12

Таблица 24 – Сводная таблица

Номер опыта	Температура проведения опыта, °С	Мольное соотношение ДС : ПЭТ	Продолжительность опыта, мин	Выход отгона, %	Число омыления, мг КОН/г	
1	190-200	3:1	30	49,8	201	
2			60	35,2	136	
3			90	96,4	253	
4			120	81,0	212	
5	170-180		120	25,5	103	
6			150	76,3	200	
7			180	67,5	236	
8	200-210		30	59,6	106	
9			60	71,9	112	
10			90	86,6	147	
11	190-200		2,5:1	90	65,0	119
12	200-210		2,5:1	90	72,3	123

Согласно полученным данным для определения зависимости параметров выхода отгона, продолжительности опыта и числа омыления, были построены графики, приведенные на рисунках 18-21.

На рисунке 18 представлены зависимости выхода отгона от продолжительности и температуры проведения переэтерификации, на рисунке 19 - зависимость числа омыления пластификатора от выхода отгона, на рисунках 20 и 21 – зависимости выхода отгона и числа омыления пластификатора от мольного соотношения реагентов и температуры.

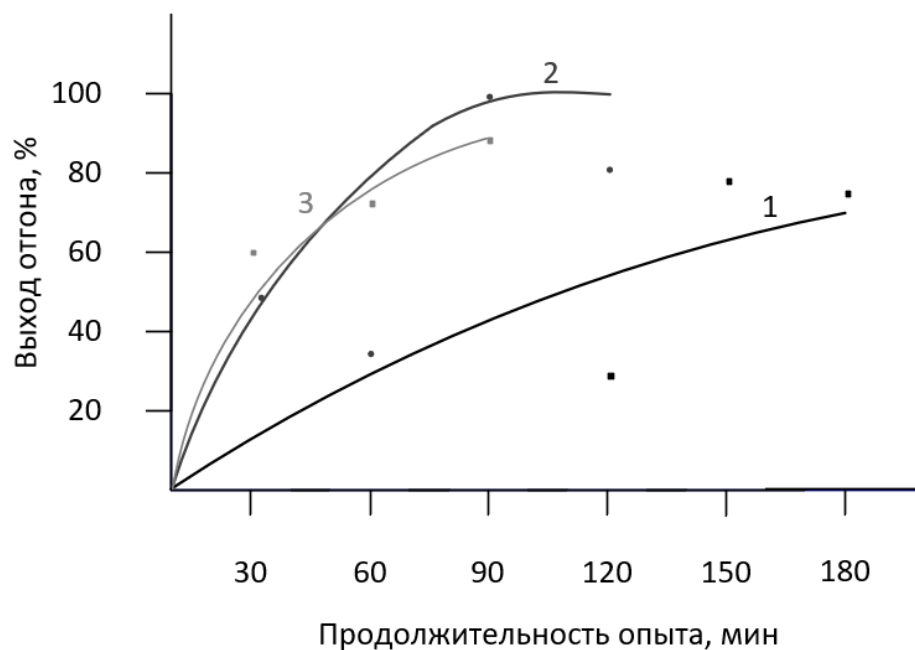


Рисунок 18 – Зависимость выхода отгона от продолжительности опыта для различных температур: 1 – 170-180 °C; 2 – 190-200 °C; 3 – 200-210 °C

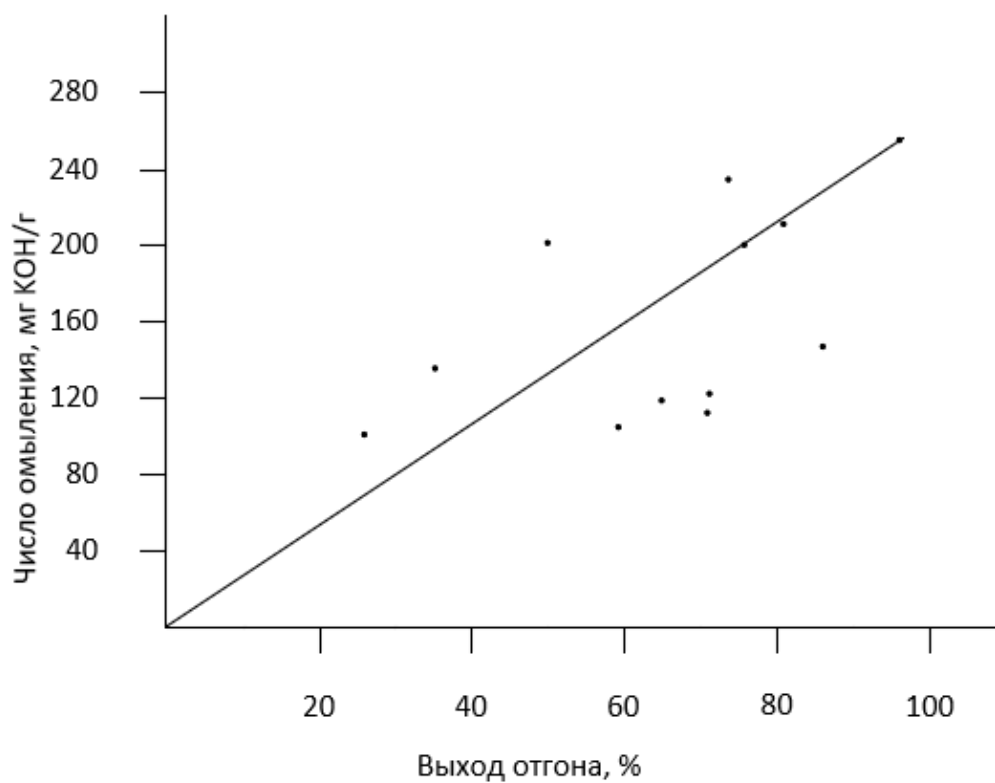


Рисунок 19 – Зависимость числа омыления пластификатора от выхода отгона

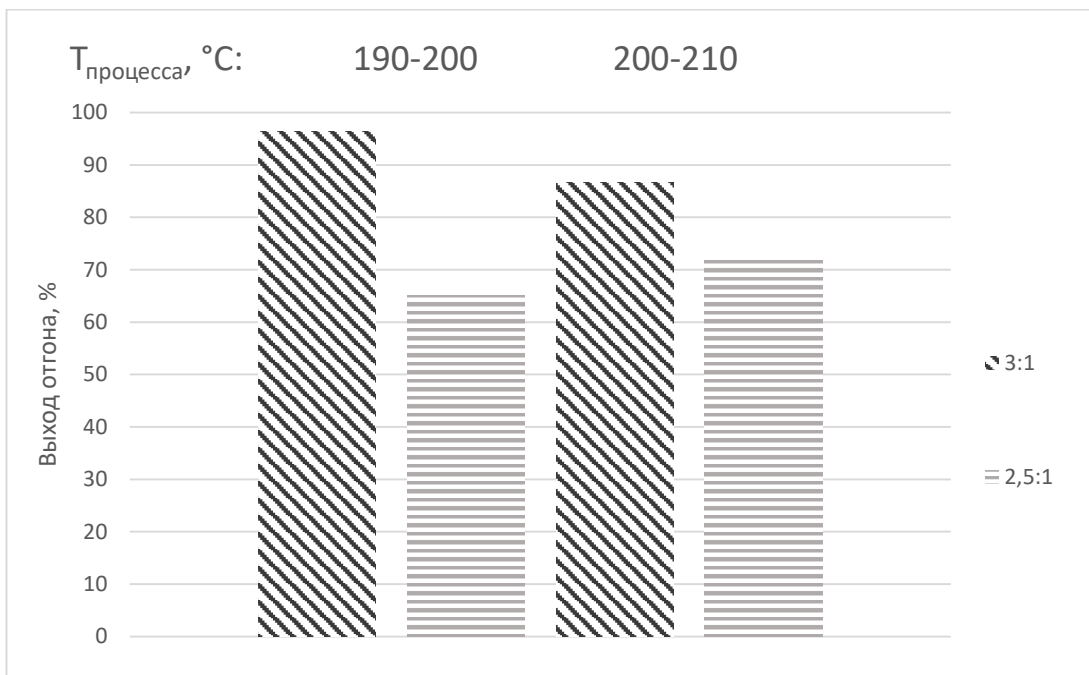


Рисунок 20 – Зависимость выхода отгона от мольного соотношения реагентов и температуры

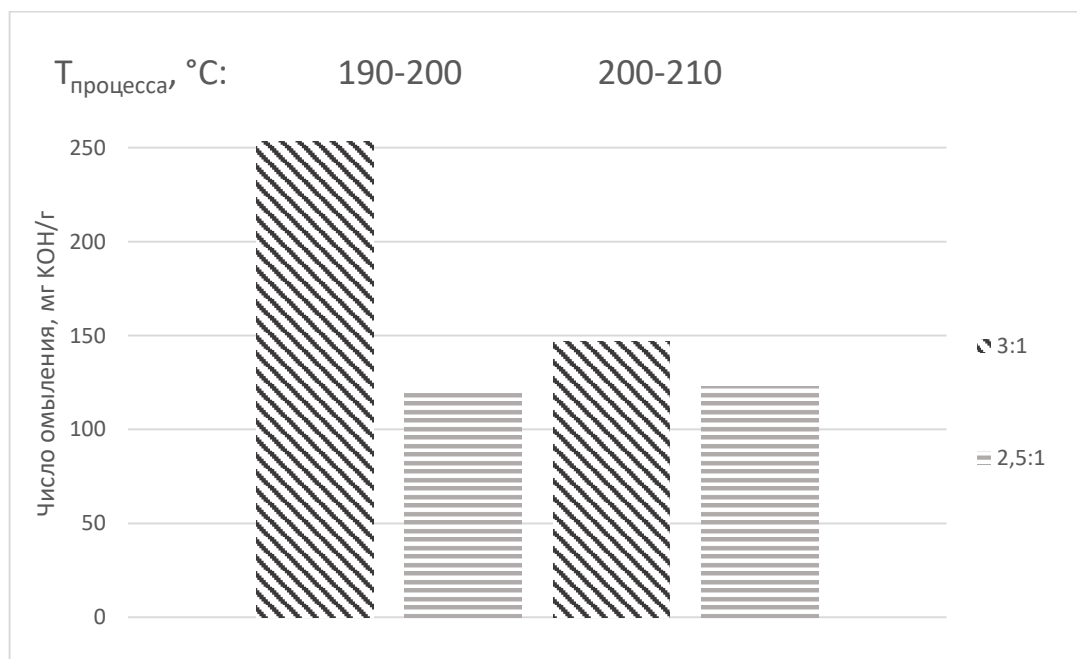


Рисунок 21 – Зависимость числа омыления от мольного соотношения компонентов и температуры

Из приведенных данных видно, что с увеличением продолжительности опыта растет выход отгона. Он изменяется от 25,5 до 96,4 %, а число омыления

– от 103 до 253 мг КОН/г. Данные параметры показали прямую зависимость: с увеличением выхода отгона увеличивается число омыления. При изменении соотношения компонентов от 3 : 1 до 2,5 : 1 оба параметра уменьшаются. Полученные результаты объясняются тем, что оксанол содержит не только диоксановые спирты, но и их простые эфиры, а также формали.

При неполном гидролизе полиэтилентерефталата отгонка данных примесей затруднена. За счет этого примеси не отгоняются, а остаются в смеси с пластификатором, масса продукта возрастает, а число омыления пластификатора падает.

Таким образом, в ходе проведения исследования были сделаны выводы об образовании димеров, тримеров, n-меров, которые повышали температуру кипения за счет увеличения молекулярной массы и пространственной загруженности молекулы.

При недостаточной продолжительности опыта молекулы полиэтилентерефталата распадаются не полностью, так как реакция не проходит до конца. При изменении продолжительности опыта необходимо было подобрать такую длительность процесса, при которой в ходе реакции молекулы ПЭТ полностью прореагировали с диоксановыми спиртами. Оптимальные параметры процесса были выявлены экспериментальным путем.

Согласно полученным данным оптимальными условиями протекания реакции соответствуют условия опыта № 3: продолжительность опыта – 90 мин., температура реакции – 190-200 °С, мольное соотношение реагентов – 3 : 1. Число омыления продукта в этом эксперименте является близким к теоретическому, а выход пластификатора оптимальным.

2.4 Вывод по разделу

В данном разделе приведены характеристики сырья и методики проведения эксперимента и исследований, выполненных в ходе научно-исследовательской работы.

Показаны результаты различных серий опытов, составлены их материальные балансы, экспериментально подобраны условия проведения синтеза.

Наиболее оптимальными условиями проведения процесса являются:

- температура синтеза – 190-200 °С;
- соотношение диоксановые спирты : полиэтилентерефталат 3:1;
- продолжительность реакции – 90 мин.

При снижении температуры синтеза до 170-180 °С продолжительность переэтерификации до достижения высоких степеней превращения закономерно возрастает, а при увеличении температуры до 210-220 °С не приводит к продукту с высокими степенями омыления. При уменьшении избытка диоксановых спиртов выход отгона и число омыления уменьшаются, так как снижается степень переэтерификации, что приводит к ухудшению условий отгонки, содержащихся в оксаноле помимо диоксановых спиртов их простых эфиров и формалей.

3 Технологическая часть

3.1 Описание технологической схемы

В реактор периодического действия Р-1, снабженный скребковой мешалкой, загружают оксанол. Затем в шнек засыпают переработанный полиэтилентерефталат в мольном соотношении диоксановые спирты : полиэтилентерефталат 3 : 1.

Затем смесь нагревается до 180 °С путем подачи пара во внутренний змеевик и рубашку аппарата и перемешивается до полного растворения полиэтилентерефталата.

После растворения полиэтилентерефталата вводится катализатор – тетрабутоксититан в соотношении 0,1 кг на 1 кг ПЭТ.

Синтез протекает при температуре 190-200 °С.

В процессе протекания синтеза образуются пары, которые содержат этиленгликоль, непрореагировавшие диоксановые спирты и примеси. Образовавшаяся паровая фаза поступает в межтрубное пространство конденсатора Д-1, откуда образовавшийся конденсат самотеком поступает в емкость Е-1. Насосом Н-1 полученная смесь подается на питание колонны К-1.

Выделение этиленгликоля из отогнанной смеси производится методом азеотропной ректификации. Для разделения этиленгликоля и рецикла непрореагировавших диоксановых спиртов к полученному конденсату добавляют толуол в соотношении толуол : этиленгликоль 17,3 : 1.

С верха колонны К-1 пары азеотропной смеси этиленгликоля с толуолом поступают в межтрубное пространство дефлегматора Д-2. Образовавшийся дистиллят самотеком поступает в емкость Е-2, откуда насосом Н-2 подается в нижнюю часть отмывной колонны К-2.

Кубовый остаток, содержащий непрореагировавшие диоксановые спирты, простые эфиры и формали диоксановых спиртов направляется на

склад, откуда может быть использован в качестве абсорбента или как флотореагент.

В верхнюю часть колонны К-2 подается промывная вода. В результате водной отмывки смесь разделяется на толуол и водный раствор этиленгликоля.

Водный раствор этиленгликоля подается в колонну К-3 для разделения смеси на чистые компоненты.

Предложенная схема промышленного получения пластификатора приведена в приложении В.

3.2 Вывод по разделу

В разделе Технологическая часть разработана схема технологического процесса промышленного получения пластификатора на основе диоксановых спиртов и терефталевой кислоты в присутствии катализатора – тетрабутоксититана, с последующим созданием азеотропной смеси и выделением этиленгликоля. Основными стадиями данной схемы являются:

- переэтерификация;
- отгонка этиленгликоля и непрореагировавших диоксановых спиртов под вакуумом;
- разделение отгона азеотропной ректификацией.

Заключение

В ходе данной работы была исследована технология получения пластификатора для поливинилхлорида и других полимеров, представляющего собой сложный диэфир терефталевой кислоты и диоксановых спиртов.

В разделе Литературный обзор подробно представлена классификация пластификаторов, а также их наиболее популярные виды. Отдельное внимание уделено существующим альтернативным пластификаторам и способам их применения.

Наиболее оптимальным аналогом для замены фталатных пластификаторов является пластификатор на основе терефталевой кислоты. В качестве замены алифатических одноатомных спиртов для синтеза пластификатора могут быть использованы диоксановые спирты, которые являются побочным продуктом производства изопрена. Для изучения способов получения пластификатора на их основе был проведен патентный поиск.

В разделе Экспериментальная часть описаны характеристики сырья, а также методики исследований.

Разработан ранее не исследованный процесс получения пластификатора на основе вторичного полиэтилентерефталата и диоксановых спиртов, показаны результаты различных серий опытов, составлены материальные балансы процессов, определены зависимости характеристик пластификатора от параметров реакции, экспериментально подобраны условия проведения синтеза.

Согласно полученным данным, наиболее оптимальными параметрами процесса являются:

- температура синтеза – 190-200 °С;
- соотношение диоксановые спирты : полиэтилентерефталат 3 : 1;
- время протекания – 90 мин.

В соответствии с оптимальными параметрами и способом получения была разработана технологическая схема процесса.

Разработанная технология получения пластификатора является актуальной на сегодняшний день и не уступает существующим на рынке аналогам. Также такая технология может решить проблемы переработки отходов, как производства изопрена, так и вторичного использования полиэтилентерефталата.

Основными стадиями процесса являются:

- переэтерификация;
- отгонка этиленгликоля и непрореагировавших диоксановых спиртов под вакуумом;
- разделение отгона азеотропной ректификацией.

Список используемой литературы

1. Адипиновая кислота [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://dic.academic.ru> (дата обращения: 10.05.2022).
2. Альтернативный пластификатор для ДОФ и ДБФ [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://jiaaoplasticizer.ru> (дата обращения: 16.04.2021).
3. Аминова Г.К., Габитов А.И., Мазитова А.К., Маскова А.Р., Рахматуллина Р.Г. Новые пластификаторы ПВХ-композиций специального назначения // Баш. Хим. Ж. 2015. №3. URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 12.04.2022).
4. Афанасьев Ф.И., Исламутдинова А.А., Нафикова Р.Ф., Степанова Л.Б., Фатхкуллин Р.Н. Исследования влияния пластификатора ДЭС М-2 на физико-механические и технологические свойства ПВХ пластикаторов / Пластические массы 2020. №3-4. 33-36 С.
5. Бензоат-пластификаторы URL: <https://www.wthgmbh.de> (дата обращения 29.10.2021).
6. Бутин К.П., Курц А.Л., Реутов О.А. Органическая химия : учебник : в 4 частях / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 6-е изд. — М.: Лаборатория знаний, [б. г.]. — Часть 3 — 2017. — 125 с. — ISBN 978-5-00101-508-6. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 03.11.2022).
7. Влияние фталатных пластификаторов на здоровье человека [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://jiaaoplasticizer.ru> (дата обращения: 16.04.2022).
8. Выбор пластификаторов [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://msd.com.ua> (дата обращения: 10.04.2022).
9. Глазко И.Л., Красных Е.Л., Леванова С.В., Моисеева С.В., Сафронов С.П., Научные и технологические особенности синтеза новых сложноэфирных пластификаторов на основе возобновляемого сырья //

Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2021. №6. URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 05.03.2022).

10. ГОСТ 8728-88 Пластификаторы. Технические условия. Термины и определения: утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 26.11.88 №3987: дата введения 1990-01-01 – URL: <https://docs.cntd.ru> (дата обращения: 25.10.2021).

11. Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Милославский Д.Г., Садыков Д.Ф. Оценка совместимости пластификатора ЭДОС с поливинилхлоридом // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2018. №2. URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 25.10.2022).

12. Гурьянова О.П. Разработка методов получения сложных эфиров диоксановых спиртов из отходов производства изопрена автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук (02.00.13) / Гурьянова Оксана Павловна; – Самара, 2006. – С. 4-5.

13. Диизононилфталат URL: <http://www.himmir.ru> (дата обращения 29.09.2021).

14. Из сложных эфиров и спиртов (реакция переэтерификации) [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <http://www.chemicalnow.ru> (дата обращения: 30.11.2022).

15. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров [Текст] / Кабанов В.А., Акутин М.М., Бакеев Н.Ф. и др.; Том I. -М.. 2004.

16. Коршунов М.М. Совершенствование технологии получения ПЭТФ-флекс как вторичного сырья для химических предприятий // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 2 (г. Томск, 16–19 мая 2022.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022 – С. 160-161.

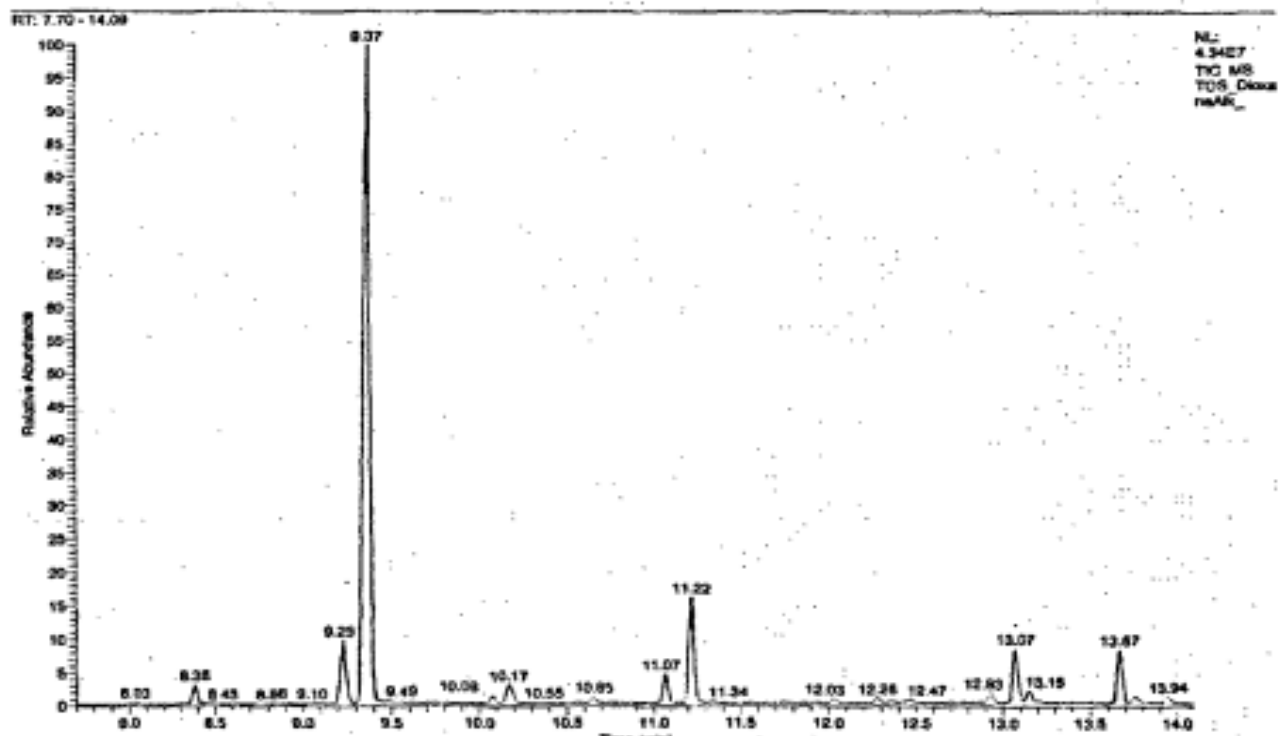
17. Курбатова Е.А. Получение пластифицирующей композиции на основе сложных эфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 2 (г. Томск, 16–19 мая 2022) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022 – С. 279-280.
18. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Ишалина О.В. Основы производства пластификаторов / Учебное пособие Уфа, 2015. – 24с.
19. Маер Р.Д., Цвайфель Х., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / Пер. с англ. 6-го изд. под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова — СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. — 1144 с.
20. Медведев А.Н., Черезова Е.Н. Синтез пластификатора диоктилтерефталата на базе технических 2-этилгексанола и терефталевой кислоты // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №15. URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 25.09.2022).
21. Новые пластификаторы поливинилхлорида [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://ogbus.ru> (дата обращения: 11.10.2022).
22. Орлов Ю.Н. Оценка совместимости с поливинилхлоридом сложных диэфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2021. №3. URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 16.02.2021).
23. Основные представления о пластификации полимеров [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://kstu.ru> (дата обращения: 26.11.2022).
24. Павлова В. В., Соколова М. Д., Федорова А. Ф. Влияние содержания и природы пластификатора на свойства бутадиен-нитрильной резины // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2021. №2. URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 11.05.2023).

25. Патент РФ № 2004115876/04, 25.05.2004 Пластификатор // Патент России № 2260606. 2005. Бюл. № 26. / Барышников М.Б., Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Иванов И.В., Красных Е.Л., Кузнецов А.Г., Леванова С.В., Овсянников М.В., Соколов А.Б., Соколова А.А., Старшинов Б.Н., Федотов Ю.И.
26. Патент РФ № 2012154720/05, 17.12.2012 Пластификатор // Патент России № 2569645. 2015. Бюл. № 33. / Глазко И.Л., Красных Е.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Соколова А.А.
27. Патент РФ № 2013135055 28.12.2011. Смеси дибензоатных пластификаторов // Патент России № 2570439. 2015. Бюл. № 34. / Арндт У.Д., Майкбрайд Э. (дата обращения 18.10.2021).
28. Патент РФ № 2021123275, 02.08.2021. Способ получения пластифицирующей композиции // Патент России № 2788757. 2023. Бюл. № 3. / Голованов А.А., Орлов Ю.Н. (дата обращения 17.10.2021).
29. Пинчук Л.С. Полимерные пленки содержащие ингибиторы коррозии / Л.С. Пинчук, А.С. Неверов. –М.: Химия, 1993 г – 32-33 С.
30. Пластификаторы ПВХ [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://newchemistry.ru> (дата обращения: 16.04.2022).
31. Пластификаторы ПВХ композиций [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://hemix.ru> (дата обращения: 25.10.2022).
32. ПЭТ [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://e-plastic.ru> (дата обращения: 25.12.2022).
33. Савельев Е.А., Сапунов В.Н., Черепанова А.Д. Получение биоразлагаемого пластификатора полинилхлорида // Успехи в химии и химической технологии. 2021. №7 (242). URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 30.12.2022).
34. Степин С.Г. Растворы высокомолекулярных соединений (основы химии полимеров) / Методическое пособие для студентов М. 2009. – 28 С.

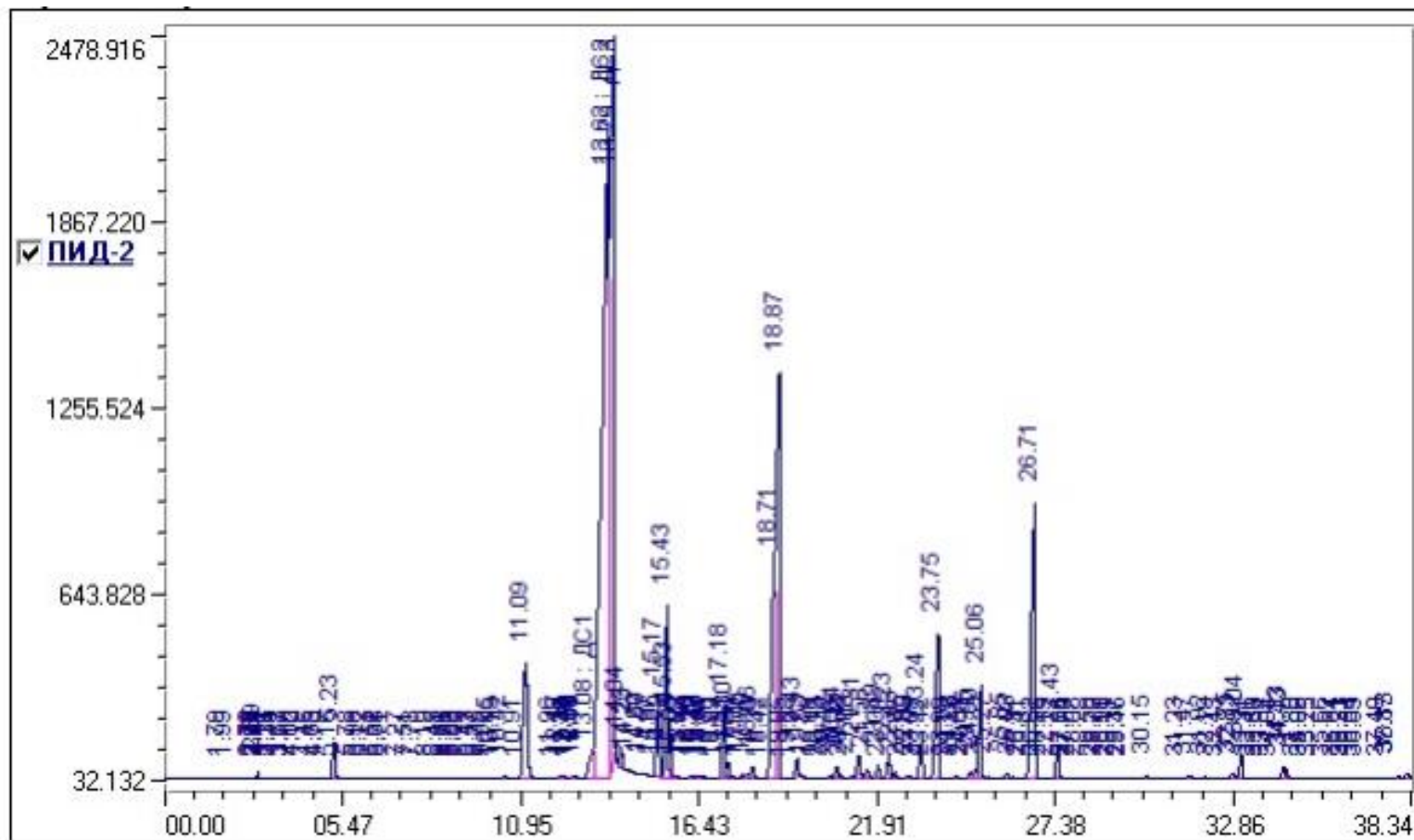
35. Тетрабутоксититан (тетрабутилат титана, тетрабутилтитанат) [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://himzavod1.ru> (дата обращения: 10.01.2023).
36. Трилор Л. Введение в науку о пластификаторах [Текст] / Трилор Л. пер. с англ., М., 2012.
37. Что можно получить из бензойной кислоты URL: <https://tehimpex.ru> (дата обращения 29.10.2021).
38. Шаравара А.М., Христофорова И.А. ПВХ-композиции и их применение // МНИЖ. 2019. №2 (80) URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 20.09.2022).
39. Safe and sustainable bio-based plasticizer URL: <https://www.dupontnutritionandbiosciences.com> (дата обращения: 15.11.2021).
40. Selecting Plasticizers for Polymers Copyright, SpecialChem 2021. URL: <https://polymer-additives.specialchem.com> (дата обращения: 20.09.2021).
41. Trimellitates URL: <https://www.plasticisers.org> (дата обращения: 15.11.2021).
42. What Is a Plasticizer URL: <https://advancedplastiform.com> (дата обращения: 25.09.2021).
43. Wypych G. Handbook of Plasticizers-William Andrew, 2012. - 74 с.

Приложение А

Хроматограмма фракции диоксановых спиртов [12]



Приложение Б
Хроматограмма оксанола



Приложение В

Принципиальная схема перэтерификации полиэтилентерефталата диоксановыми спиртами

