

Эффективные пластификаторы для поливинилхлорида

Н.Ф. САДИЕВА¹, Г.Г. НАСИБОВА¹, С.А. ИСКЕНДЕРОВА¹, Э.Б.ЗЕЙНАЛОВ²,
Ш.Н. АСАДОВА¹, Л.Г. НУРИЕВ¹, Б.К. АГАЕВ¹

¹ Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева, Баку

² Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Ф. Нагиева, Баку
nasibovag@inbox.ru

Рассматривается метод получения диэтиленгликолевого диэфира синтетических нефтяных кислот с применением нанокатализатора, который обеспечивает экологическую чистоту и экономическую рентабельность. Изучены пластифицирующие свойства синтезированного диэфира и выявлено, что пластикат с содержанием опытного эфира обладает более высоким пластифицирующим свойством, чем промышленные диоктилфталат и диоктиладипинат, который представляет интерес в качестве эффективного пластификатора для поливинилхлорида.

Ключевые слова: диэтиленгликоль, синтетические нефтяные кислоты, нанокатализаторы, сложный диэфир, поливинилхлорид, пластификатор, диоктилфталат, диоктиладипинат.

A method for the preparation of diethylene glycol diester of synthetic oil acids by nanocatalyst that provides ecological purity and economic profitability is considered. The plasticizing properties of the synthesized diester have been studied and it has been found that the plasticat of the test ester has a higher plasticizing property than industrial dioctyl phthalate and dioctyl adipate, which is of interest as an effective plasticizer for polyvinyl chloride.

Keywords: diethylene glycol, synthetic oil acids, nanocatalysts, polyvinylchloride, ester, plastification, dioctylphthalate, dioctyladipate.

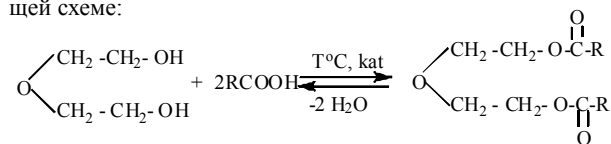
Разнообразие областей применения и методов переработки полимерных материалов требует получения эластичных материалов, сохраняющих свои свойства в широком интервале температур. Это достигается введением в полимеры специальных веществ – пластификаторов. В производстве из химических соединений в качестве пластификаторов наиболее часто используют диоктиловые эфиры адипиновой и фталевой кислоты, которые ограниченно совместимы с поливинилхлоридом (ПВХ).

Синтез диоктиладипината (ДОА) и диоктилфталата (ДОФ) осуществленный в промышленности, заключается в прямой этерификации адипиновой и фталевой кислоты в присутствии гомогенных катализаторов (серной кислоты или арилсульфокислоты), который состоит из стадий дополнительных обработок – их отделяют от кислот методом промывки водой, в результате чего отходят сточные воды, после чего эфир-сырец нейтрализуют щелочью (KOH, NaOH) и затем снова промывают водой. При их применении возникают некоторые проблемы, такие как невозможность повторного использования катализатора, большая продолжительность реакции, выход малого количества эфиров, а также коррозия оборудования и загрязнение окружающей среды [1–3].

Современный уровень развития отраслей промышленного нефтехимического и органического синтеза ставит задачи рационального использования всех компонентов, катализаторов, в том числе упрощенного технологического процесса, который обеспечивает экологическую чистоту и экономическую рентабельность, что является одной из основных задач.

С учетом всех этих проблем нами был синтезирован новый эффективный пластификатор – диэфир синтетических нефтяных кислот (СНК) с диэтиленгликолем (ДЭГ), в присутствии нанокатализатора (нано-TiO₂ модификации анатаз, марки PC-500 с площадью поверхности 329,1 м²/г, размером частиц 5–10 нм).

Реакция этерификации СНК с ДЭГ протекает по следующей схеме:



где R – радикал СНК.

Исходный продукт для синтеза диэфира СНК был синтезирован прямым окислением нафтенного концентрата, полученного из дизельной фракции смеси азербайджанских нефтей [4, 5]. Катализатором окисления служил новосинтезированный нами Mn дибромбензоат [6]. Полученный СНК имеет следующие показатели: температура кипения 180–205°C/6,65·10⁻⁴ МПа, ρ₄²⁰ – 0,9850 г/см³, n_D²⁰ – 1,4800, кислотное число (к.ч.) – 235 мг KOH/г, М.м. по к.ч. – 239.

На "ALPHA" ИК - Fugue спектрометре немецкой фирмы "Bruker" в области 3500–500 см⁻¹ были сняты спектры СНК. В спектрах представлены полосы поглощения С=С связи ненасыщенного углеводорода – 1645 см⁻¹, деформационные и валентные колебания С-Н связи – 1466, 2883, 2932, 2970 см⁻¹, С-Н связи ненасыщенного углеводорода – 694, 815, 949 см⁻¹.

Опираясь на ранее проведенные исследования [8] по получению сложных эфиров СНК находили оптимальные условия с высоким выходом для этерификации СНК и ДЭГ, найден оптимальный вариант: молярное соотношение СНК и ДЭГ – 2:1,2, температура 110–120°C (в качестве азеотропобразователя применялся толуол, взятый в качестве 70% от общей смеси компонентов), количество катализатора нано-TiO₂ (PC-500) – 0,8 мас. % к взятой кислоте.

Получение диэфира СНК и ДЭГ осуществляли следующим образом: смесь, состоящую из 238,5 г (1 моля) СНК, 63,6 г (0,61 моль) ДЭГ, 1,9 г (0,02 моля) нано-TiO₂(PC-500) и 212,8 г (2,4 моля) толуола нагревали при интенсивном перемешивании до выделения реакционной воды (18 г), на что потребовалось 3,5 ч. Конец реакции устанавливали по количеству выделившейся воды и значению кислотного числа (0,1–0,5 мг KOH/г). По окончании этерификации нано-TiO₂ (PC-500) отделяли, повторно использовали в последующих реакциях этерификации СНК и было выявлено, что при повторном применении нано-TiO₂ – PC-500 каталитическая активность катализатора не меняется. Полученный эфир-сырец подвергали атмосферно-вакуумной перегонке и далее определяли необходимые физико-химические показатели диэфира: T_{кип} – 235°C при P = 5,32·10⁻⁴ МПа, n_D²⁰ – 1,4640, ρ₄²⁰ – 1,9835 г/см³, кислотное число (к.ч.) – 0,5 мг KOH/г, найденное число омыления (ч.о.) – 210,26 мг KOH/г, температура замерзания T_{зам} – минус 27–30°C, температура вспышки T_{всп} + 196–200°C, ν₄₀ – 14,51 мм²/сек, летучесть – 0,3%. Выход составляет 92 % от теории.

Таблица. Физико-механические показатели ПВХ-пластиков, пластифицированного опытного эфира.

Пластификаторы	Предел проч. растяжения при разрыве кгс/см	Относит. удлинение при разрыве, %	Индекс текучести расплава, г/10 мин	Эластичность, %	Летучесть при 100°C за 6 час, %
ДОФ	153	264	0,97	9,17	0,76
ДОА	150	260	0,94	9,14	0,74
Диэфир СНК и ДЭГ	143	300	1,20	5,00	0,25

Строение синтезированного диэфира СНК и ДЭГ было доказано методом ИК спектроскопии. ИК спектры синтезированного диэфира показывают интенсивное поглощение в области 1735, 1080 и 1160–1175 см⁻¹, указывающие на наличие карбонильной и эфирной группы. По результатам спектрального, а также физико-химического анализов, можно заключить, что синтезируемое соединение относится в классу сложных диэфиров СНК.

Учитывая, что физико-химические показатели синтезированного диэфира СНК и ДЭГ, которые отвечают требованиям установленного стандарта по пластификаторам (ГОСТ 8728-88), а также дефицит такого ценного сырья, была осуществлена предварительная оценка возможности применения синтезированного диэфира в качестве пластификаторов ПВХ и влияния диэфира на комплекс физико-механических свойств изделий, полученных на основе ПВХ и их совместимость с ПВХ.

Для определения совместимости синтезированного диэфира с ПВХ исследования начинают с составов, содержащих от 30 до 70 мас.ч. пластификатора, и установлено, что пределом совместимости испытанного диэфира с ПВХ является концентрация – 40 мас.ч. О степени совместимости опытных пластификаторов судят по времени набухания в них ПВХ. Принимая 40 мас.ч. пластификатора за оптимальное содержание, были приготовлены композиции, состоящие из 100 мас.ч. ПВХ, 40 мас.ч. опытного диэфира и 1 мас.ч. стабилизатора – стеарата кальция. Контрольными пластификаторами служили композиции, приготовленные на основе ДОФ и ДОА. Набухание проводилось при температурах 65°C, 75°C, 85°C путем выдержки их в течение 6 часов в термостате до оптимального времени полного набухания композиции ПВХ в пластификаторе. Определение набухания пластификаторов и пластифицированных образцов ПВХ-композиций, оставленных на определенное время под нагрузкой 0,5 кг, показало, что синтезированный сложный диэфир не оставляет пятен на фильтровальной бумаге [8, 9].

Созревание композиций с опытными пластификаторами заканчивается в течение от 15 минут до 5,5 часов, в то время как аналогичные композиции с ДОА и ДОФ созревают за 7–8 часов. Это говорит о лучшей совместимости опытного диэфира с ПВХ по сравнению с ДОА и ДОФ, которые в настоящее время являются лучшими промышленными пластификаторами ПВХ.

После набухания при 75°C в течение 6 часов композиции прокатывались на вальцах в течение 10 минут, а затем подвергались горячему прессованию при температуре 135–140°C с удельным давлением 150 кгс/см², после чего из них вырубались образцы толщиной 1,0±0,2 мм. Для полученных пластиков определялись физико-механические показатели.

Содержание летучих веществ в пластиках находили путем их выдержки при 100°C в течение 6 ч. Определение предела прочности на растяжение и относительное удлинение при разрыве проводились на специальной разрывной машине, а текучесть расплава – на приборе, при температуре 160°C и нагрузке 12,5 кг по ГОСТ-у 11262-80.

Полученный пластик, пластифицированный опытным диэфиром, не отличается от контрольных образцов, имеет ровную глянцевую поверхность, эластичность, прозрачность, бесцветность и отличается отсутствием липкости.

Результаты исследований и испытаний показали, что новый диэфир обладает хорошей совместимостью с ПВХ, с улучшенными физико-механическими свойствами, которые приведены в таблице.

Анализ данных таблицы показывает, что пластикат с содержанием опытного диэфира СНК и ДЭГ в количестве 40% обладает более высоким пластифицирующим свойством по сравнению с промышленными ДОА и ДОФ, о чем свидетельствуют более высокие значения относительного удлинения и индекса текучести расплава. Кроме того пластикат пластифицированный синтезированным нами сложным диэфиром обладает несколько меньшим значением разрывной прочности, чем аналогичные ДОА и ДОФ. Потеря эластичности ПВХ-пластиков, содержащих диэтиленгликолевый диэфир СНК не наблюдалась.

Проведенные испытания показали, что физико-механические показатели ПВХ-пластиков на основе синтезированного пластификатора по свойствам превосходят промышленные пластификаторы (ДОА и ДОФ) и рекомендуются в качестве эффективных пластификаторов для ПВХ материалов.

Литература

1. Minsker K.S. / The chemistry of chloride - containing polymers: Degradation stabilization, syntheses. New Horizons: Vova Sci. publ., Inc., Commack, USA. - 2000. - P. 200.
2. Pavlov D.J., Gospodinova N.N., Glavchev I.K. et al. Application of complex esters in poly (vinyl chloride) plastisols and plasticats // Pigment & Resin Technology, 2005, v. 34, № 3, p. 154-157.
3. Дедов А.В., Черноусова Н.В. Эффективность снижения скорости десорбции пластификатора из поливинилхлорида // Пластические массы, 2017, №1-2, с. 12-14.
4. Zeynalov E.B., Friedrich J.F., Aliyeva A.Z. & et al. Plasma-chemically brominated single-walled carbon nanotubes as novel catalysts for oil hydrocarbons aerobic oxidation // Applied Catalysts A: General 2013, 454, p.115-118
5. Алиева А.З. Жидкофазное окисление предельных углеводородов C10, C11, C16, нефтяной фракции в присутствии фуллерена C60/C70 и в сочетании с нафтенами переходных металлов: Диссер. док. филос. по химии. Баку, 2008, 158 с.
6. Заявка. а 2016 0099,12.01.2017 (Азербайджан). Насибова Г.Г., Керимов П.М., Нуриев Л.Г., Алиева А.З., Гасымзаде Е.А., Зейналов Э.Б. Метод получения синтетических нефтяных кислот.
7. Садиева Н.Ф. Этерификация карбоновых кислот, катализируемая диоксидами титана и металлонафтенами: Дис. канд. хим. наук, Баку, 2008, 168 с.
8. E.B. Zeynalov, Sh. N. Maherramova, N.F. Sadiyeva et al. New softeners for polyvinylchloride // Materials Testing Germany, Berlin. - 2012 (4). - V.54. - P. 246-248.
9. Н.Ф. Садиева, С.А. Искендерова, Э.Б. Зейналов и др. Новые пластификаторы для поливинилхлорида // Пластические массы, 2011, №2, с. 53-55.