Новые пластификаторы для эфиров целлюлозы New plasticizers for cellulose esters

С.А. ИСКЕНДЕРОВА, Н.Ф. САДИЕВА, Л.М. ЭФЕНДИЕВА, III.H. АСАДОВА, Ю.П. ЧЕРЕПНОВА, А.П. МУСАЕВА S.A. ISKENDEROVA, N.F. SADIYEVA, L.M. EFENDIYEVA, SH.N. ASADOVA, YU.P. CHEREPNOVA, A.P. MUSAYEVA

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку
Institute of Petrochemical Processes NAS of Azerbaijan, Baku

Исследован метод получения алкиловых диэфиров и эпоксидиэфиров 3,6-эндометилентетрагидрофталевой кислоты. Найдены условия синтеза диэфиров, эпоксидиэфиров и определены их физико-химические показатели. Осуществлена предварительная оценка возможности применения синтезированных эпоксидиэфиров в качестве пластификаторов для эфиров целлюлозы и установлено, что новые эфиры значительно повышают физико-механические свойства этролов.

Ключевые слова: алкиловые одноатомные спирты, 3,6—эндометилентетрагидрофталевая кислота, диэфиры, эпоксидиэфиры, пластификаторы, эфиры целлюлозы.

A method of obtaining of diesters and epoxy diesters of 3,6-endomethylene tetrahydrophthalic acid was studied. The conditions for the synthesis of diesters and epoxydiesters are found and their physic-chemical parameters are determined. A preliminary assessment of the possibility of using the synthesized epoxy diesters as plasticizers for cellulose esters was carried out. It was found that the new esters significantly increase the physicomechanical properties of etrols.

Keywords: alkyl monohydric alcohols, 3,6-endomethylene tetrahydrophthalic acid, diesters, epoxy diesters, plasticizers, cellulose esters

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-15-16

Из литературных данных известно, что для повышения подвижности и гибкости структурных элементов таких жесткоцепных полимеров, как эфироцеллюлозные пластикаты, в их состав вводят пластификаторы, представляющие собой органические соединения, не вступающие в химическую реакцию с эфирами целлюлозы и придающие эфироцеллюлозным пластикатам пластичность, увеличивающие интервал высокоэластичного состояния, улучшающие морозостойкость [1, 2].

Учитывая вышесказанное, в настоящем исследовании предлагается альтернативный метод синтеза новых пластификаторов для эфиров целлюлозы на основе эпоксидиалкиловых диэфиров 3,6-эндометилентетрагидрофталевой кислоты (3,6-ЭМТГФК) в присутствии гетерогенного катализатора – нано-ZnO (размер частиц – 44 нм).

Руководствуясь ранее проведенными исследованиями по этерификации алициклических кислот [3–5], эпоксидиалкиловые эфиры 3,6-ЭМТГФК были получены в две последовательные стадии.

Первая стадия заключалась в этерификации 3,6-эндометилентетрагидрофталевого ангидрида (3,6-ЭМТГФА) синтетическими одноатомными жирными спиртами в присутствии нано-ZnO по схеме 1:

$$CH_2$$
 OC $O + 2ROH$ $kat, T, °C$ CH_2 CH_2 $CCOR$ $CCOR$

где: $R - C_6H_{13} - C_9H_{19}$

Синтез диалкиловых эфиров 3,6-ЭМТГФК был изучен на примере гексилового эфира путем варьирования отдельных факторов реакции: мольное соотношение ангидрида и спирта – 1:1–4, количество катализатора – 0,5–1 % мас. и температурный интервал – 80–130°С.Врезультатепроведенных исследований найдены оптимальные условия реакции: мольное соотношение ангидрид:спирт

-1:2,3, температура 80-90°C, продолжительность реакции -2,5-3 ч. и количество нано-ZnO -0,5% мас. к взятому ангидриду.

Для реакции было взято 164 г (1 моль) ангидрида, 234,6 г (2,3 моль) гексилового спирта, 0,82 г (0,01 моль) нано-ZnO, 280 г (3,6 моль) бензола, и при продолжении реакции 2,5 ч. было выделено 36 г воды. После отгонки бензола продукт подвергали вакуумной перегонке.

Аналогичным образом были синтезированы гептиловые, октиловые и нониловые диэфиры 3,6-ЭМТГФК.

Вторая стадия синтеза эпоксидиалкиловых эфиров заключалась в эпоксидировании диалкиловых эфиров действием водного раствора надуксусной кислоты по схеме 2:

$$\begin{array}{c|c} & OCOR \\ \hline CH_2 & OCOR \\ \hline - OCOR \\ \end{array} + CH_3COOOH \\ \hline \begin{array}{c} T. \, ^0C, \, kat \\ \hline - CH_3COOH \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OCOR \\ \hline \end{array} \\ - OCOR \\ \end{array}$$

где: $R - C_6H_{13} - C_9H_{19}$.

Для проведения указанного синтеза в колбу загружали алкиловые диэфиры 3,6-ЭМТГФК, бензола и при перемешивании в течение 0,5 часа прибавляли по каплям 30%-ный водный раствор надуксусной кислоты. Далее продолжали интенсивное перемешивание при температуре 25–30°С в течение 1,5 часов, после чего смесь оставляли на сутки при комнатной температуре. После нейтрализации и вакуумной отгонки растворителя выделяли целевой продукт. Физико-химические показатели полученных диалкиловых и эпоксидиалкиловых эфиров приведены в таблице 1.

ИК-спектры синтезированных диалкиловых и эпоксидиалкиловых эфиров 3,6-ЭМТГФК были сняты на ИК-Фурье спектрометре АLPHA. В спектрах с большой интенсивностью проявляются полосы поглощения карбонильных групп в области 1710,1750 см⁻¹, а также эфирных групп – 1090, 1180–1280 см⁻¹. Присутствие в спектрах полос поглощения при 1265 и 840 см⁻¹ свидетельствует о наличии в эфирах эпоксидной группы. Наличие перечисленных

Таблица 1. Физико-химические показатели диалкиловых и эпоксидиалкиловых эфиров 3,6-эндометилентетрагидрофталевой кислоты.

№	Наименование диэфира	Температура	Выход, %	n_D^{20}	ρ ₄ 20, г/см ³	MR_D		Ч.о. _{найд} , мг КОН/г
		кипения, °С (*)				найд.	выч.	
1	Дигексиловый эфир	190-192	93,1	1,4650	0,9865	88,38	97,61	370,3
2	Дигептиловый эфир	200-203	92,8	1,4720	0,9950	97,61	89,97	346
3	Динониловый эфир	210-214	90,0	1,4700	1,0842	108,42	108,2	350,2
4	Эпоксидигексиловый эфир	210-212	95,1	1,4798	1,0395	88,49	88,60	_
5	Эпоксидигептиловый эфир	239-242	92,0	1,4745	0,9355	_	_	-
6	Эпоксидинониловый эфир	241–243	90,2	1,4746	0,9952	108,42	108,8	_

^(*) при остаточном давлении 1,33·10-4 МПа

Таблица 2. Физико-механические показатели этролов на основе опытных эфиров.

Содержание пластификатора, мас.ч. на100 мас.ч. АБЦ	Удельная ударная вязкость, кГсм/см ² +20° –40°		Предел прочности при статическом изгибе, кГ/см ²	Теплостойкость по Вика, °С	Твердостьпо Бринелю, $\kappa\Gamma/мм^2$	Индекс расплава, г/10 мин.				
	АБЦ – этролы									
	Дигексиловый эфир 3,6– ЭМТГФК									
10	82,0	32,0	32,0	489,0	88,8	17,1				
15	70,5	37,0	37,0	376,0	79,3	31,5				
20	60,0	39,0	39,0	295,0	77,6	61,9				
	Дигептиловый эфир 3,6 – ЭМТГФК									
10	не раз.*	66,5	408,0	40,2	80,5	38,0				
15	не раз.	57,0	302,0	88,4	72,8	29,0				
20	не раз.	43,7	292,0	86,8	71,0	25,0				
	Динониловый эфир 3,6– ЭМТГФК									
10	не раз.	22,5	568,0	108,0	96,1	31,0				
15	не раз.	18,5	644,0	102,0	86,5	11,6				
20	не раз.	17,0	542,0	92,0	85,4	25,8				

^(*) не раз. – не разрывается

функциональных групп позволяет сделать вывод, что исследованные вещества относятся к соединениям 3,6-ЭМТГФК.

Также одной из основных задач настоящей работы является и изучение пластифицирующих свойств синтезированных эпоксидиалкиловых эфиров 3,6-ЭМТГФК. В связи с этим было изучено влияние испытанных эпоксидиалкиловых эфиров на комплекс физико-механических свойств изделий, полученных на основе ацетобутират целлюлозы (АБЦ).

Тест на совместимость опытных эфиров с АБЦ проводился в пластографе типа «Брабендер». Установлено, что при применении существующей технологии введения пластификаторов в эфироцеллюлозную композицию по «сухому» методу (без использования растворителя) опытные пластификаторы хорошо совмещаются с АБЦ. Пластификаторы были взяты в количестве 5–20 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы [6]. Физико-механические показатели пластифицированных АБЦ представлены в таблице 2.

Следует отметить, что все пластические массы получались сухо-вальцевым методом по следующему технологическому режиму: время смешения компонентов — 20 мин, время вальцевания — 20 мин, температура вальцевания — 140—160°С. Во все композиции вводились 0,5 мас.ч. стабилизатора П-23 (термоантиоксиданта), 0,5 мас.ч. стабилизатора салола (светостабилизатора) и 0,1 мас.ч. стеарина (смазки). Переработка этролов в образцы проводилась методом литья под давлением при температуре 190—210°С в цикле литья 30—35 сек.

Из таблицы 2 видно, что опытные эфиры имеют высокую пластифицирующую эффективность, оцениваемую по пределу прочности на изгиб и индексу расплава. Необходимо отметить, что испытанные эпоксидиалкиловые эфиры имеют практический интерес, т.к. при малых концентрациях (5–10 мас.ч. на 100 мас.ч АБЦ) они придают высокую удельную ударную вязкость при -40°C.

Таким образом, эпоксидиалкиловые эфиры 3,6-эндометилентетрагидрофталевой кислоты могут быть рекомендованы в качестве эффективных пластификаторов для эфиров целлюлозы.

Литература

- Зейналов С.Б. Эфиры алициклического ряда. Баку: Элм, 1996, 212 с.
- 2. Тиниус К. Пластификаторы, 1964, с. 615, 631, 633, 660.
- 3. Зейналов Э.Б., Магеррамова Ш.Н., Искендерова С.А. Алициклические эпоксиэфиры в качестве новых термостабилизаторов для поливинилхлорида // Пластические массы, 2011, № 12, с. 35–37.
- 4. Садиева Н.Ф. Этерефикация карбоновых кислот, катализированная диоксидами титана и металлонафтенатами: Дис. канд. хим. наук. Баку, 2008, 164 с.
- Асадова Ш. Н. Получение и применение сложных эфиров в присутствии различных модификаций диоксид титана: Дис. канд. хим. наук. Баку, 2017, 159 с.
- Zeynalov E.B., Maheramova Sh.N., Sadiyeva N.F. et al. New softeners for polyvinylchloride // Materials Testing, 2012, No 4, v. 54, p. 246–248.