

А. К. Мазитова (д.х.н., проф., зав.каф.), И. И. Зарипов (асп.), Г. К. Аминова (д.т.н., проф.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Прикладные и естественно-научные дисциплины»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

A. K. Mazitova, I. I. Zaripov, G. K. Aminova

STUDY OF THERMAL-OXIDATING STABILITY OF THE DICARBOXYLIC ACIDS ESTERS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

Исследованы сложные эфиры азелаиновой и адипиновой кислот: дибутоксиэтилазелаинат (ДБЭАз) и дифеноксиэтиладипинат (ДФЭА), в качестве наполнителя использована яичная скорлупа. Изучены свойства полученных эфиров для оценки возможности их практического применения в составе ПВХ-композиций, а именно: термостабильность, температуры плавления и кристаллизации. Показано, что наиболее высокой термической устойчивостью отличается дифеноксиэтиладипинат, который менее подвержен термоокислительному разложению. Изучена термоокислительная стабильность дифеноксиэтиладипината в присутствии наполнителя – яичной скорлупы. При введении наполнителя температура плавления и температура кристаллизации материала смещаются в сторону более низких значений по сравнению с неполненным ПВХ, то есть процесс получения композиций становится менее энергоемким. Термоаналитические исследования показали, что разработанный ДФЭА обладает более высокой термостабильностью в сравнении с ДОФ. Температура термического разложения увеличивается при введении порошка яичной скорлупы в матрицу ПВХ.

Ключевые слова: композиция; поливинилхлорид; сложные эфиры дикарбоновых кислот; термоокислительная стабильность; этерификация.

In this work, esters of azelaic and adipic acids were studied: dibutoxyethyl azelinate (DBEAz) and diphenoxyethyl adipate (DPEA), eggshell was used as a filler. The properties of the obtained esters were studied to assess the possibility of their practical application in the composition of PVC compositions, namely: thermal stability, melting and crystallization temperatures. It has been shown that diphenoxyethyl adipate, which is less susceptible to thermal oxidative decomposition, has the highest thermal stability. The thermal-oxidative stability of diphenoxyethyl adipate in the presence of a filler, eggshell, was also studied. The introduction of a filler leads to the fact that the melting and crystallization temperature of the material shifts towards lower values compared to unfilled PVC, that is, the process of obtaining compositions becomes less energy intensive. Thermal analytical studies have shown that the developed DPEA has higher thermal stability compared to DOP. The thermal decomposition temperature increases when eggshell powder is introduced into the PVC matrix.

Key words: composition; dicarboxylic acid esters; esterification; polyvinyl chloride; thermo-oxidative stability.

Основная масса производимого поливинилхлорида перерабатывается в виде пластифицированных полимерных композиций, которые широко используются в производстве кабельных пластиков, искусственных кож, полимерных строительных материалов, линолеумов, пленочных и листовых материалов, упаковочных пленок¹⁻⁴.

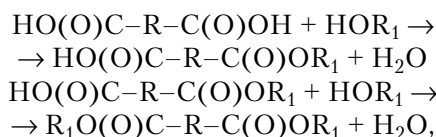
Современные условия эксплуатации ПВХ-материалов приводят к тому, что требования к физико-механическим эксплуатационным свойствам повышаются. Одним из основных требований к материалам из ПВХ является высокая термоокислительная стабильность, которую можно увеличить за счет изменения природы пластификатора и использования различных наполнителей⁵⁻¹⁰.

Дата поступления 20.12.23

Материалы и методы исследования

Нами исследованы диэфиры дикарбоновых кислот дибуксоксиэтилазелаинат (ДБЭАз) и дифеноксоксиэтиладипинат (ДФЭА), в качестве наполнителя использована яичная скорлупа.

Симметричные эфиры азелаиновой и адипиновой кислот и оксиэтилированных фенола и бутанола были получены в две стадии (схема 1).



где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_4-, -(\text{CH}_2)_7-;$

$\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4-, \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4-$

Схема 1

Полученные симметричные эфиры дикарбоновых кислот имеют разное агрегатное состояние. Так дибуксоксиэтилазелаинат – жидкое вещество, растворимое только в органических растворителях, дифеноксоксиэтиладипинат – твердое вещество, нерастворимое в воде. Физико-химические свойства эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства симметричных эфиров дикарбоновых кислоты

Симметричные эфиры	Показатели			
	М.м. найдено	К.ч., мг КОН/г	Э.ч., мг КОН/г	d_{20}^{20}
ДБЭАз	302	0.2	369	1.0452
ДФЭА	322	0.2	345	1.0510

Результаты и их обсуждение

Изучены свойства полученных эфиров для оценки возможности их практического применения в составе ПВХ-композиций, а именно: термостабильность, температуры плавления и кристаллизации.

Для сравнения использовали образец промышленного пластификатора ди-2-этилгексилфталата (ДОФ), широко применяемого в составе различных ПВХ-материалов и изделий.

Термическая стабильность пластификатора была изучена методом термогравиметрии на приборе совмещенного термического анализа ТГА-ДСК («Меттлер Толодо») в интервале температур 20–500 °С при скорости нагрева 5 °С/мин (рис. 1–4).

Для оценки термической устойчивости синтезированных соединений использовали следующие параметры:

T_n – температура, соответствующая началу снижения массы сложного эфира дикарбоновой кислоты при нагреве, характеризующая присутствие в продукте летучих продуктов;

Δm_{180} – снижение массы образца при нагреве сложного эфира дикарбоновой кислоты до температуры 180 °С, соответствующей температурному интервалу переработки ПВХ-композиций;

T_k – температура, соответствующая полному разложению продукта.

Результаты исследований термогравиметрического анализа сложноэфирных соединений дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов приведены в табл. 2.

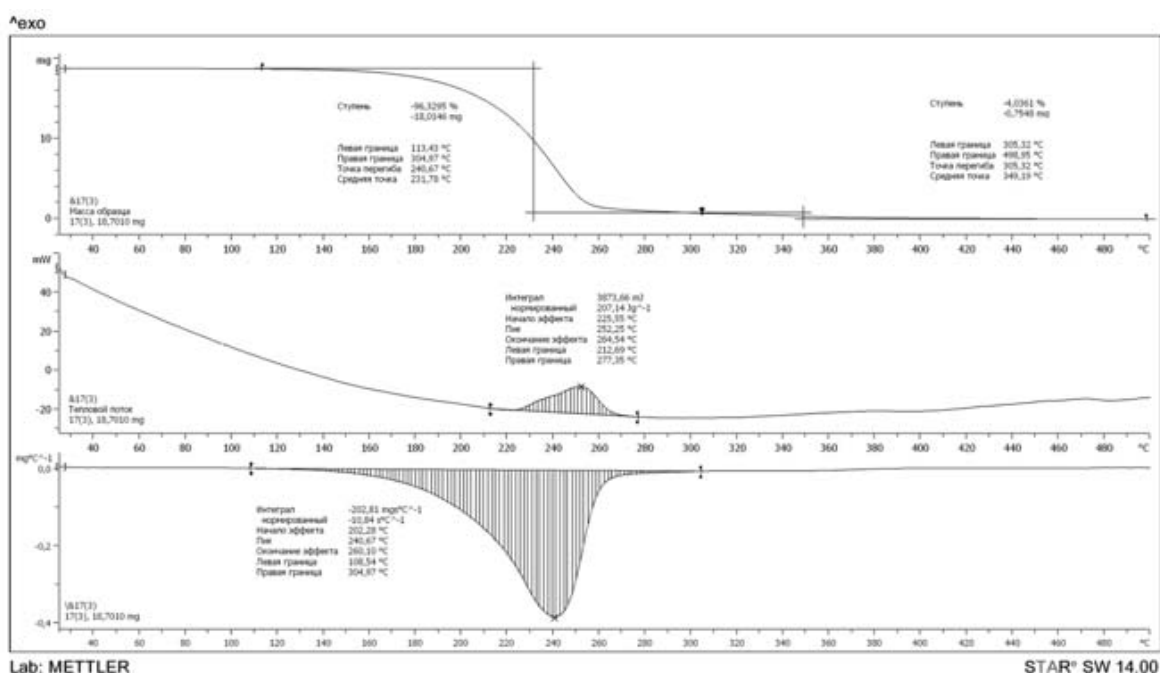


Рис. 1. ТГА-термограмма дибуксоксиэтилазелаината

exo

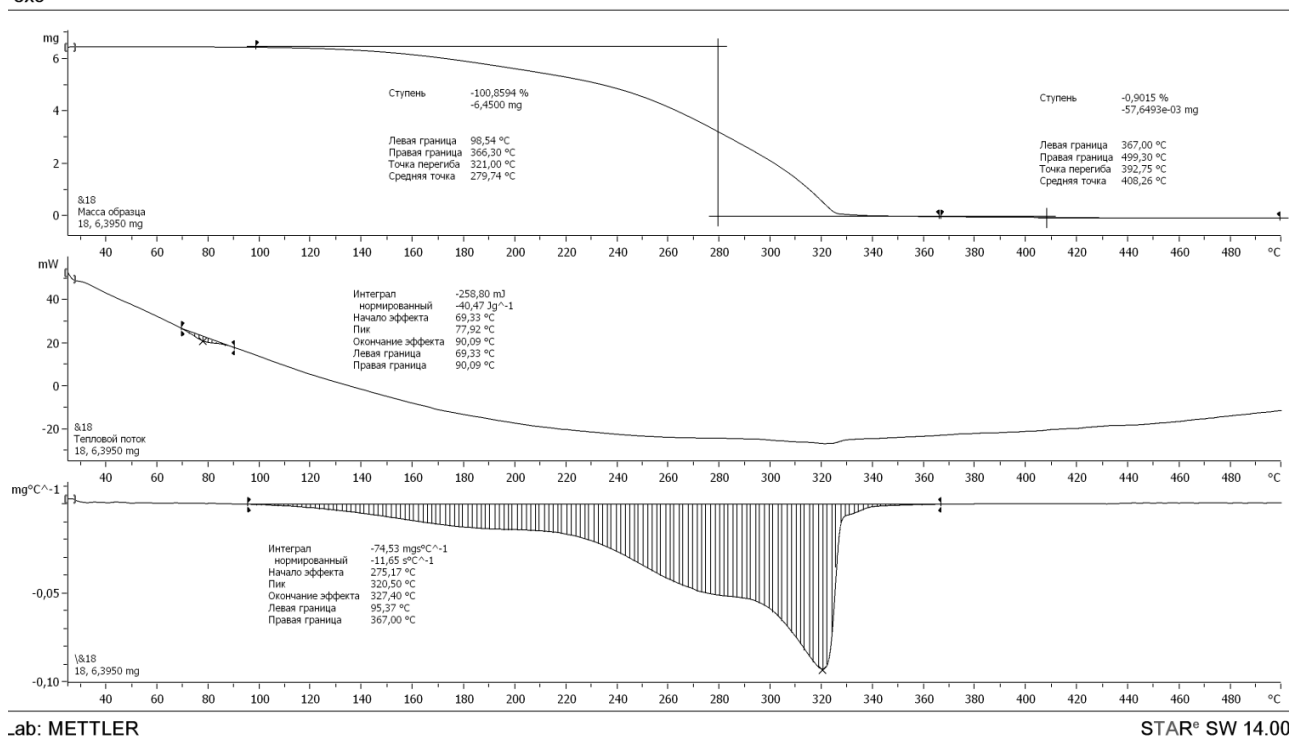


Рис. 2. ТГА-термограмма дифеноксиэтиладипината

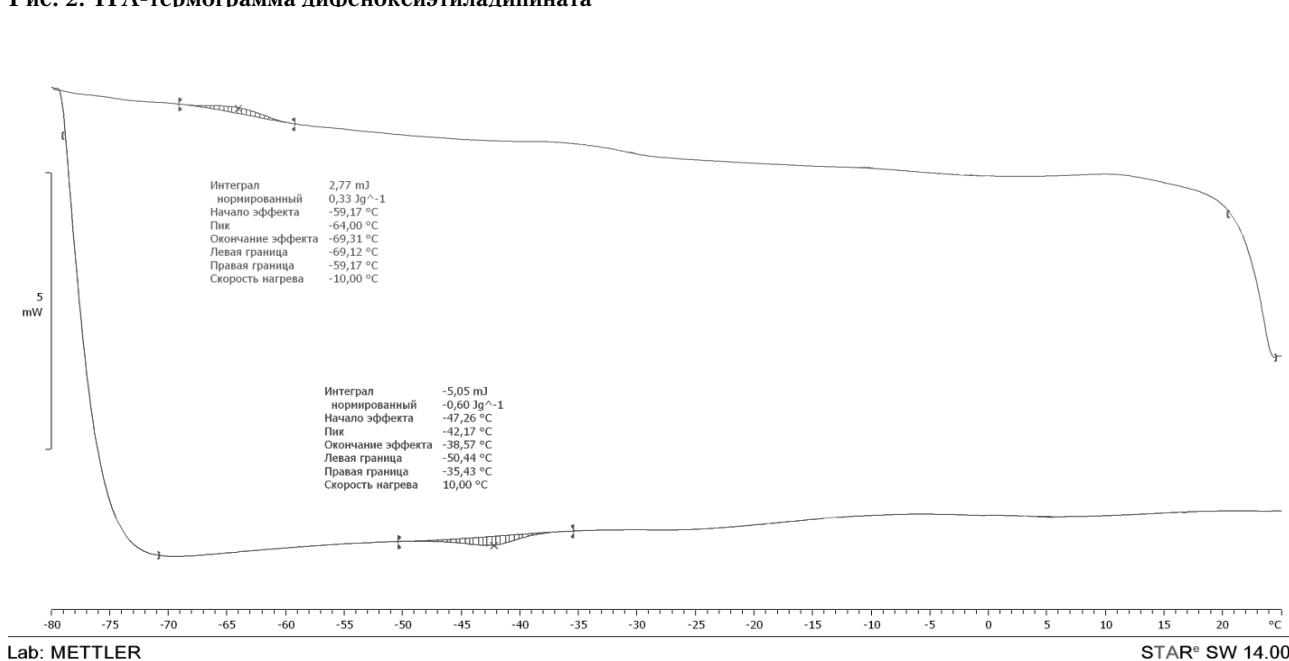


Рис. 3. ДСК-термограмма дибутоксидилазелаината

Результаты термогравиметрического анализа сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов

Пластификатор	Параметры		
	$T_n, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_{180}, \%$	$T_k, ^\circ\text{C}$
ДОФ	132	1,0	467
ДБЭАз	113	0,7	499
ДФЭА	99	0,9	499

Из результатов термического анализа следует, что синтезированные пластификаторы ДБЭАз и ДФЭА, характеризуются заметно более низкими значениями параметра T_n – 113 и 99 °C по сравнению с промышленным ДОФ. Это связано, по-видимому, с выделением низкокипящих продуктов их разложения (табл. 2).

Следует также отметить относительно низкое для полученных пластификаторов ДБЭАз и ДФЭА значение параметра Δm при температуре

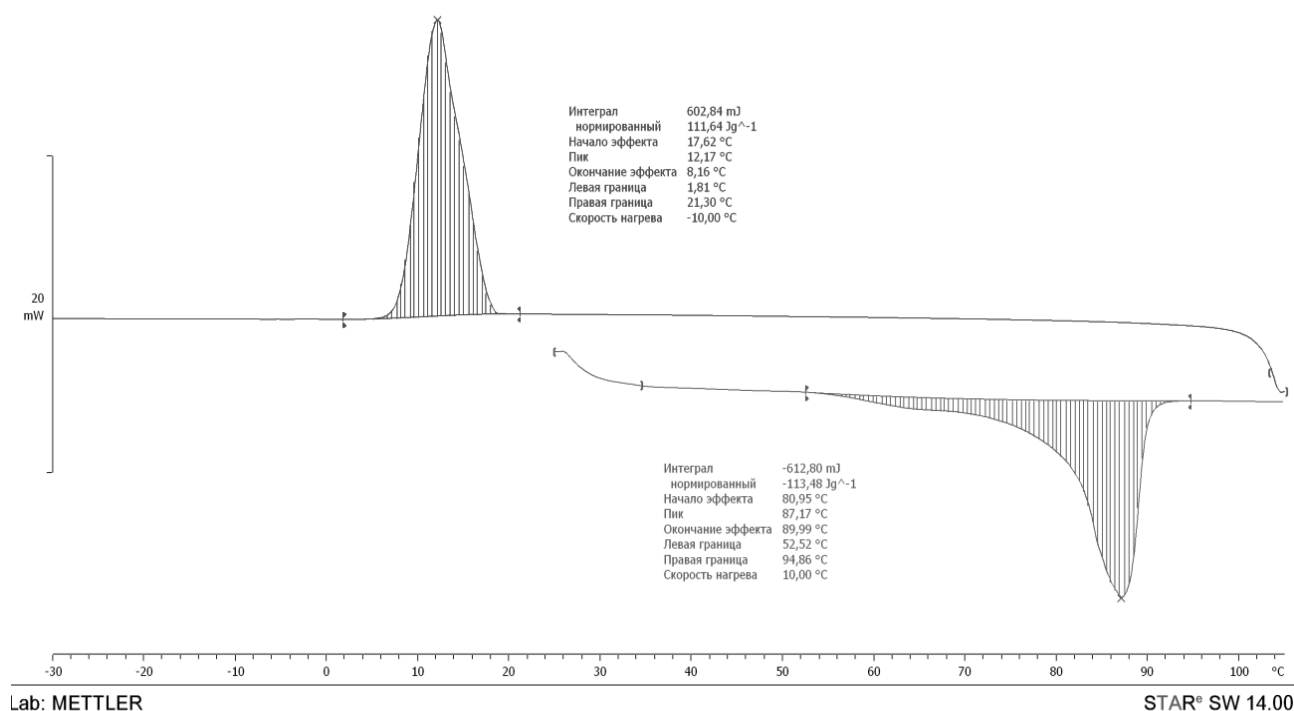


Рис. 4. ДСК-термограмма дифеноксиэтиладипината

180 °C, характеризующего содержание в продукте летучих примесей, которые могут выделяться в процессе переработки пластифицированной ПВХ-композиции при формовании материалов и изделий. Так, для пластификаторов ДБЭАз и ДФЭА полученные значения Δm при 180 °C (0.7 и 0.9 %) ниже, чем у промышленного ДОФ (1.0%).

Разработанные адипинат и азелаинат оксидированных спиртов подвергаются практически полному разложению при температурах ниже 500 °C: значение параметра T_k для ДБЭАз и ДФЭА составляет 499 °C.

Температуры кристаллизации и плавления пластификаторов, а также значения энтальпии этих процессов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-1 («Меттлер Толедо») в интервале температур от минус 80 до 110 °C при скорости нагрева/охлаждения 10 °C/мин.

На ДСК-термограммах эфиров, полученных в режиме нагрева, наблюдаются эндотермические пики, соответствующие плавлению продуктов. Процесс плавления характеризуют параметры: температура плавления $T_{пл}$ и энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$. При последующем охлаждении образцов происходит процесс кристаллизации, которому на термограммах соответствуют экзотермические пики. Процессу кристаллизации соответствуют параметры: температура кристаллизации $T_{кр}$ и энтальпия кристаллизации $\Delta H_{кр}$.

Характерной особенностью ДСК-термограмм ДБЭАз и ДФЭА, является присутствие пиков, характеризующих процессы плавления, при

температуре минус 42.2 и 87.2 °C, процессы кристаллизации при температуре минус 64.0 и 12.2 °C. Значения энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ и кристаллизации $\Delta H_{кр}$, соответствующие указанным пикам на ДСК-термограмме, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты ДСК-анализа сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов

Наименование пластификатора	Параметры			
	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$
ДБЭАз	-42.2	-0.6	-64.0	0.3
ДФЭА	87.2	-113.5	12.2	111.6

Из результатов исследования видно, что наиболее высокой термической устойчивостью отличается дифеноксиэтиладипинат, который менее подвержен термоокислительному разложению.

Следующим этапом нашей работы было исследование термоокислительной стабильности дифеноксиэтиладипината в присутствии наполнителя – яичной скорлупы в матрице ПВХ. Для этого были использованы данные ТГА и ДСК.

ПВХ-композиция проходит три стадии потери веса (I, II и III). Начинается первая стадия разложения примерно при 219 °C и заканчивается при 255 °C. В течение первой стадии разложения потеря массы образца составляет в среднем около 35%. Вторая стадия разложения начинается от 325 до 458 °C. Выше 460 °C образуется стабильный остаток. Композит с высоким содержанием наполнителя имеет высокие тепловые характеристики. При более высокой загрузке наполнителя видно,

что композит проходит третью стадию разложения которая происходит между 643 и 740 °С. Выше 740 °С образуется стабильный остаток, представляющий собой технический углерод. Увеличение количества наполнителя ведет к повышению термической стабильности, поскольку наполнитель действует как изолятор.

Температура плавления и кристаллизации ненаполненного ПВХ намного выше по сравнению композицией ПВХ с добавлением яичной скорлупы. Снижение температуры плавления с включением небольшого количества наполнителя вероятно объясняется тем, что композиция лучше

проводит тепло, чем полимерная матрица. Когда композит может поглощать, нагреваться быстрее, он может плавиться при более низкой температуре. Этот приведет к меньшему потреблению энергии для плавки во время обработки.

Таким образом, разработанныйДФЭА обладает более высокой термостабильностью в сравнении с ДОФ. Температура термического разложения увеличивается при введении порошка яичной скорлупы в матрицу ПВХ. Температура плавления и кристаллизации смещается в сторону более низких значений по сравнению с ненаполненным ПВХ при использовании наполнителя.

Литература

1. Мазитова А. К., Аминова Г. К., Нафикова Р. Ф., Дебердеев Р. Я. Основные поливинилхлоридные композиции строительного назначения. – Уфа: УГНТУ, 2013. – 110 с.
2. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение. – СПб.: Профессия, 2017. – 400 с.
3. Зарипов И. И., Вихарева И. Н., Буйлова Е. А., Берестова Т. В., Мазитова А. К. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т.14, №2. – С.156-161.
4. Зарипов И. И., Вихарева И. Н., Мазитова К. А., Шевелёв И. Н., Мазитова А. К. Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т.14, №3. – С.205-210.
5. Мазитова А. К., Зарипов И. И., Аминова Г. К., Овод М. В., Сунцова Н. Л. Наполнители для полимерных композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т.14, №4. – С.294-299.
6. Мазитова А. К., Зарипов И. И., Аминова Г. К. Минеральные наполнители для полимерных нанокompозитов // SOCAR Proceedings. – 2023. – №1. – С.157-166.
7. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1979. – 271 с.
8. Folarin O.M. Thermal stabilizers for poly(vinylchloride): A review // International Journal of the Physical Science. – 2011. – V.6, №18. – Pp.4323-4330.
9. Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Аминова Г.К., Тимофеев А.А., Буйлова Е.А., Дистанов Р.Ш. Исследование влияния количества добавок на свойства эфиров адипиновой кислоты // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Т.11, №4. – С.437-446.
10. Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. О механизме стабилизации поливинилхлорида // Пластические массы. – 2016. – №11. – С.16-20.

References

1. Mazitova A.K., Aminova G.K., Nafikova R.F., Deberdeev R.Ya. *Osnovnye polivinilkhlordnye kompozitsii stroitel'nogo naznacheniya* [Basic polyvinyl chloride compositions for building purposes]. Ufa, USPTU Publ., 2013, 110 p.
2. Schiller M. *Dobavki k PVKh. Sostav, svoystva, primeneniye* [PVC additives. Composition, properties, application]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2017, 400 p.
3. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Buylova E.A., Berestova T.V., Mazitova A.K. *Dobavki dlya ponizheniya goryuchesti polimerov* [Additives for reducing the flammability of polymers]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2022, vol.14, no.2, pp.156-161.
4. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Mazitova K.A., Shevelev I.N., Mazitova A.K. *Vliyanie nanodobavok na svoystva PVKh-kompozitsii* [Influence of nanoadditives on the properties of PVC composition]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2022, vol.14, no.3, pp.205-210.
5. Mazitova A.K., Zaripov I.I., Aminova G.K., Ovod M.V., Suntsova N.L. *Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov* [Fillers for polymeric composite materials]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2022, vol.14, no.4, pp.294-299.
6. Mazitova A.K., Zaripov I.I., Aminova G.K. *Mineral'nye napolniteli dlya polimernykh nanokompозитов* [Mineral fillers for polymer nanocomposites]. SOCAR Proceedings, 2023, no.1, pp.157-166.
7. Minsker K.S., Fedoseeva G.T. *Destruktsiya i stabilizatsiya polivinilkhlorida* [Destruction and stabilization of polyvinyl chloride]. Moscow, Khimiya Publ., 1979, 271 p.
8. Folarin O.M. [Thermal stabilizers for poly(vinylchloride): A review]. *International Journal of the Physical Science*, 2011, vol.6, no.18, pp.4323-4330.
9. Mazitova A.K., Vikhareva I.N., Aminova G.K., Timofeev A.A., Buylova E.A., Distanov R.Sh. *Issledovanie vliyaniya kolichstva dobavok na svoystva efirov adipinovoy kisloty* [Study of the effect of the amount of additives on the properties of adipic acid esters]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2019, vol.11, no.4, pp.437-446.
10. Lavrov N.A., Ksenofontov V.G., Belukhichev E.V. *O mekhanizme stabilizatsii polivinilkhlorda* [On the stabilization mechanism of polyvinyl chloride]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2016, no.11, pp.16-20.