

И. Н. Вихарева (асс.), Е. А. Буйлова (к.т.н., доц.), Д. Р. Гатиятуллина (студ.),
В. Р. Арсланов (студ.), Д. А. Гилемьянов (студ.), А. К. Мазитова (д.т.н., проф.)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладных и естественнонаучных дисциплин
450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 195, тел. (347)2282511, e-mail: vikhir@yandex.ru

I. N. Vikhareva, E. A. Buylova, D. R. Gatiyatullina,
V. R. Arslanov, D. A. Gilem'yanov, A. K. Mazitova

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ESTERS OF ADIPIC ACID

Ufa State Petroleum Technological University
195, Mendeleeva Str., 450080, Ufa, Russia; ph. (347)2252511, e-mail: vikhir@yandex.ru

Описан метод получения сложных эфиров адипиновой кислоты и оксиэтилированного бутанола различной степени оксиэтилирования каталитической этерификацией в присутствии диоксида титана. Подобраны условия синтеза целевых продуктов с максимальным выходом. Изучены физико-химические свойства пяти полученных соединений, четыре из которых получены впервые. Проведенные исследования некоторых физико-механических свойств показали, что ПВХ-рецептуры с добавлением разработанных пластификаторов позволяют рекомендовать их для испытаний в рецептуре верхнего слоя ПВХ-линолеума.

Ключевые слова: адипиновая кислота; адипинатные пластификаторы поливинилхлорида; амфотерный катализатор; оксиэтилированный бутанол; ПВХ-рецептура; сложные эфиры; степень оксиэтилирования; этерификация.

Сложные эфиры адипиновой кислоты применяются в качестве пластификаторов при получении: пищевых пленок, обуви, искусственной кожи, детских игрушек, линолеума, натяжных потолков, кабельных оболочек^{1–3}. Широко используется диизооктиладипинат (ди-(2-этилгексил)адипинат, ДОА)^{4,5}. В настоящее время в качестве пластификаторов ПВХ применяются также: диизобутиладипинат, бензил-2-этилгексиладипат, диизонониладипинат, диизодециладипинат, дитридециладипинат и некоторые другие. Пластизоли на их основе обеспечивают низкую вязкость и

The paper described method of obtaining of adipic acid esters and ethoxylated butanol of various degrees of ethoxylation by catalytic esterification in the presence of titanium dioxide. The conditions of synthesis of target products with maximum yield are selected. The physicochemical properties of five compounds were studied, four of which were obtained for the first time. Conducted research of some physical-mechanical properties showed that the PVC compoundings with the addition of developed plasticizers is developed with the addition of plasticizers allow to recommend them for testing in the formulation of the top layer of PVC linoleum.

Key words: adipic acid; adipinate plasticizers of polyvinylchloride; amphoteric catalyst; ethoxylated butanol; esters; degree of ethoxylation; esterification; PVC compounding.

высокую вязкостную стабильность^{6–8}. Адипинаты придают полярным эластомерам хорошую гибкость при низких температурах и высокую термическую стабильность. Наличие простой эфирной связи в молекулах некоторых адипиновых пластификаторов придает им ряд специфических свойств^{9,10}.

Необходимо отметить, что наиболее распространенные в настоящее время пластификаторы ПВХ – сложные эфиры фталевой кислоты, относятся ко 2-му классу опасности. Эфиры же адипиновой кислоты по ГОСТ 12.1.007-76 относятся к 3-му классу опасности, то есть, являются малотоксичными соединениями, что немаловажно при использовании их в

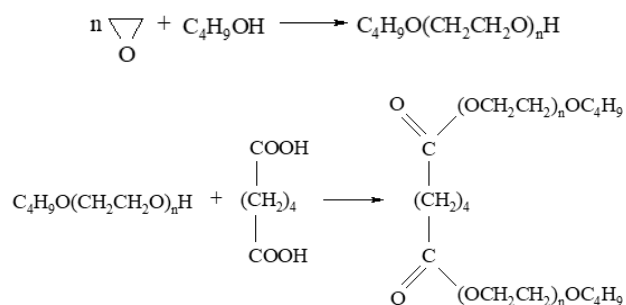
Дата поступления 08.02.19

качестве пластификаторов ПВХ при получении медицинских изделий, детских товаров, пищевых пленок, обуви, искусственной кожи. Это является одной из причин повышения спроса на нефталатные пластификаторы.

Таким образом, расширение ассортимента адипинатных пластификаторов является актуальной задачей.

В связи с вышеизложенным, нами осуществлен синтез и изучение свойств некоторых сложных эфиров ряда бутоксиэтиладипината.

Общая схема получения целевых продуктов представлена ниже.



На первом этапе был получен и analyzed ряд оксиэтилированных бутанолов со степенью оксиэтилирования от 1.0 до 3.8. Процесс оксиэтилирования спиртов достаточно хорошо изучен¹¹. Реакцию проводят, пропуская газообразный оксид этилена через реакционную массу при 110-160 °С. В качестве катализатора в основном используются гидроксиды натрия или калия¹². Выход оксиэтилированных бутанолов количественный. Физико-химические свойства полученных оксиэтилированных бутанолов приведены в табл. 1.

На втором этапе реакцией этерификации были получены адипинаты оксиэтилированных бутанолов. Традиционными катализаторами данной реакции служат минеральные кислоты, в частности, серная и *p*-толуолсульфокислота¹³⁻¹⁵. Реакция с их участием протекает быстро, однако, сопровождается протеканием побочных процессов, как-то: дегидратацией спиртов до олефинов, сульфированием ненасыщенных соединений, образованием сложных эфиров сульфокислот и осмолением органических соединений^{16,17}. Все это негативно влияет на качество получаемого пластификатора. К тому же для удаления катализатора из смеси необходимо проводить дополнительные стадии очистки. Поэтому в качестве катализатора использовали TiO₂.

Было синтезировано пять симметричных адипинатов оксиэтилированного бутанола с различной степенью оксиэтилирования (степень оксиэтилирования от 1.0 до 3.8), из которых соединения **2**, **3**, **4**, **5** получены впервые.

Выход целевых эфиров составляет 96–97 %. Их физико-химические свойства в сравнении со свойствами эталонного пластификатора ДОФ приведены в табл. 2.

На следующем этапе работы были определены некоторые физико-механические свойства ПВХ-пластикатов на основе полученных нами пластификаторов (образец 2 и 4). Выбор образцов для дальнейших исследований определялся степенью оксиэтилирования.

ПВХ-композиции широко используются при получении многослойного линолеума, причем, особые требования предъявляются к

Таблица 1

Физико-химические свойства оксиэтилированных бутанолов

Показатели	Оксиэтилированный бутанол				
	1	2	3	4	5
Степень оксиэтилирования, <i>n</i>	1.0	2.2	2.8	3.2	3.8
Плотность, d_4^{20}	0.9648	0.9881	0.9974	1.0079	1.0217
Показатель преломления, n_D^{20}	1.4267	1.4346	1.4405	1.4441	1.4495
Эфирное число, мг КОН/г	941	652	558	510	460
Молекулярная масса, найдено	121	174	199	217	243
Молекулярная масса, вычислено	118	171	197	215	241

Таблица 2

Физико-химические свойства симметричных адипинатов оксиэтилированного бутанола

Показатели	№ соединения					ДОФ
	1	2	3	4	5	
Степень оксиэтилирования, <i>n</i>	1.0	2.2	2.8	3.2	3.8	0.0
Показатель преломления, n_D^{20}	1.4390	1.4392	1.4242	1.4203	1.4154	1.4880
Плотность, d_4^{20}	0.9920	1.0154	1.0275	1.0355	1.0471	0.9820
Кислотное число, мг КОН/г	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.07
Эфирное число, мг КОН/г	315	240	212	197	189	284
Молекулярная масса, найдено	239	455	512	548	599	398
Молекулярная масса, вычислено	234	452	504	540	592	390
Температура вспышки, °С	185	190	192	193	194	205

верхнему слою. Одной из важных характеристик в данном случае является истираемость. Нормы истираемости по ГОСТ 7251-2016 составляют не более 100 мкм¹⁸. Эксплуатационные характеристики линолеума определяются также изменением потребительских свойств, в том числе цветостабильности, во времени¹⁸.

Поскольку в настоящее время эталонным пластификатором является диоктилфталат (ДОФ), результаты испытаний образцов сравнивали с показателями ПВХ-пластиков, содержащих ДОФ. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3
Физико-механические свойства
ПВХ-пластиков

Пласти- фикатор	Истираемость, мкм, не более	Цветостабильность, мин, при 180 °С
ДОФ	97	45
2	93	57
4	95	59

Из приведенных данных видно, что ПВХ-композиции с новыми пластификаторами по показателям истираемости соответствует промышленным пластикам с ДОФ, а по показателям цветостабильности значительно превышают промышленные пластики с ДОФ.

Экспериментальная часть

Физико-химические характеристики полученных эфиров определяли согласно ГОСТ 8728-88¹⁹.

Синтез оксиэтилированного бутанола проводили согласно методике, приведенной в работе¹³.

Синтез симметричных адипинатов оксиэтилированного бутанола проводили методом азетропной этерификации. При использовании катализатора TiO₂ был выбран изотермический режим и мольное соотношение спирт оксиэтилированный бутанол : адипиновая кислота, равное 5:1. В реактор, снабженный мешалкой, ловушкой Дина-Старка и термометром, загружали адипиновую кислоту 73.0 г (0.5 моль) и оксиэтилированный бутанол 295.0 г (2.5 моль). Количество катализатора в ходе эксперимента оставалось постоянным и составляло 2.94 г (0.8% мас.). Для выноса образующейся воды применялся толуол в количестве 200 мл. Смесь нагревали в течение 5 ч при температуре кипения толуола до прекращения выделения воды, затем охлаждали до 40-45 °С, катализатор отфильтровывали, раствор промывали в делительной воронке теплой дистиллированной водой, осушали свежeproкаленным сульфатом натрия, толуол отгоняли. Выход эфира **1** – 224.64 г (96%). Адипинаты **2–5** синтезировали аналогичным образом.

Литература

1. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров.— М.: Химия, 1982.— 200 с.
2. Холден Г., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты.— С.-Петербург: «Профессия», 2011.— 720 с.
3. Тиниус К. Пластификаторы / Пер. с нем.— М.-Л.: Химия, 1964.— 916 с.
4. Пахаренко В.А., Пахаренко В.В., Яковлева Р.А. Пластмассы в строительстве.— М.: НОТ, 2010.— 358 с.
5. Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ.— М.: НОТ, 2014.— 294 с.
6. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров.— М.: Химия, 1982.— 224 с.
7. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид.— М.: Химия, 1992.— 288 с.
8. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность.— М.: Наука, 2003.— 556 с.
9. Проичева А.Г., Морозов Ю.Л., Коршаков А.Г. Дибутоксиэтилладипинат - новый пластификатор для морозостойких РТИ // Каучук и резина.— 2004.— №1.— С.24-25.

References

1. Barshtein R.S, Kirilovich V.I., Nosovskii Yu.E. *Plastifikatory dlya polimerov* [Plasticizers for polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 200 p.
2. Holden G., Krihel'dorf H.R., Kuirk R.P. *Termoelastoplasty* [Thermoplastic elastomer]. St.Peterburg, Professiya Publ., 2011, 720 p.
3. Tinius K. *Plastifikatory* [Plasticizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1964, 916 p.
4. Pakhareno V.A., Pakhareno V.V., Yakovleva R.A. *Plastmassy v stroitel'stve* [Plastics in construction]. Moscow, NOT Publ., 2010, 358 p.
5. Guzeev V.V. *Struktura i svoistva napolnennogo PVH* [Structure and properties of filled PVC]. Moscow, NOT Publ., 2014, 294 p.
6. Kozlov P.V., Papkov S.P. *Fiziko-khimicheskie osnovy plastifikatsii polimerov* [Physical and chemical bases of plastification of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 224 p.
7. Ul'yanov V.M., Rybkin Eh.P., Gutkovich A.D., Pishin G.A. *Polivinilkhlорid* [Polyvinylchloride]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 288 p.
8. Braginskij O.B. *Mirovaya neftekhimicheskaya promyshlennost'* [The global petrochemical industry]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 556 p.
9. Proicheva A.G., Morozov Yu.L., Korshakov A.G. *Dibutoksiethyladipinat - novyi plastifikator*

10. Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Федотова Е.С. Перспективы применения нового пластификатора - дибутоксиэтиладипината для производства морозостойких резин уплотнительного назначения // Каучук и резина. – 2008. – №1. – С.18-22.
11. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. – М.: Бином, 2015. – 752 с.
12. Юровская М.А., Куркин А.В. Основы органической химии. – М.: Бином, 2017. – 240 с.
13. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. – М.: Интеллект, 2010. – 504 с.
14. Мазитова А.К., Хамаев В.Х., Пустовит Н.Н., Биккулов А.З. Синтез и исследование фталатов оксиэтилированных спиртов // Нефтехимия. – 1984. – №3. – С.415.
15. Мазитова А.К., Назаров В.А., Хамаев В.Х. Пластификаторы для полимерных строительных материалов // Новые материалы и технологии в строительстве Башкирии: сб. трудов УНИ. – Уфа, 1992. – С.43.
16. Мазитова А.К., Аминова Г.Ф., Маскова А.Р., Габитов А.И. Хуснутдинов Б.Р., Фаттахова А.М. Разработка новых пластификаторов поливинилхлорида // Нефтегазовое дело. – 2014. – Т.12, №1. – С.120-127.
17. Mazitova A.K., Aminova G.K., Maskova A.R., Byilova E.A., Nedopekin D.V. Diphenoxyethylphthalates and butoxyethylphenoxyethylphthalates new PVC plasticizer // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2015. – №5. – С.376.
18. ГОСТ 7251-2016 Линолеум поливинилхлоридный на тканой и нетканой подоснове. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2016. – 12 с.
19. ГОСТ 8728-88 Пластификаторы. Технические условия (с Изменением N1). – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 12 с.
10. Petrova N.N., Portnyagina V.V., Fedotova E.S. *Perspektivy primeneniya novogo plastifikatora – dibutoksiehtiladipinata dlya proizvodstva morozostoikikh rezin uplotnitel'nogo naznacheniya* [Prospects for the use of a new plasticizer – Dibutoxiethyladipate for the production of frost-resistant rubber for sealing purposes]. *Kauchuk i rezina*, 2008, no.1, pp.18-22.
11. Smit V.A., Dil'man A.D. *Osnovy sovremennogo organicheskogo sinteza* [Basics of modern organic synthesis]. Moscow, Binom Publ., 2015, 752 p.
12. Yurovskaya M.A., Kurkin A.V. *Osnovy organicheskoi khimii* [Basics of organic chemistry]. Moscow, Binom Publ., 2017, 240 p.
13. Chorkendorf, I., Niemantsverdriet H. *Sovremennyyi kataliz i khimicheskaya kinetika* [Modern catalysis and chemical kinetics]. Moscow, Intellect Publ., 2010, 504 p.
14. Mazitova A.K., Hamaev V.H., Pustovit N.N., Bikkulov A.Z. *Sintez i issledovanie ftalatov oksietilirovannykh spirtov* [Synthesis and study of phthalates of ethoxylated alcohols]. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 1984, no.3, p.415.
15. Mazitova A.K., Nazarov V.A., Hamaev V.H. *Plastifikatory dlya polimernykh stroitel'nykh materialov* [Plasticizers for polymeric building materials] *Novye materialy i tekhnologii v stroitel'stve Bashkirii: sb. trudov UNI* [New materials and technologies in construction of Bashkiriya: collection of works of USI], Ufa, 1992, p. 43.
16. Mazitova A.K., Aminova G.F., Maskova A.R., Gabitov A.I. Khusnutdinov B.R., Fattakhova A.M. *Razrabotka novykh plastifikatorov polivinilkhlorida* [Development of new plasticizers of polyvinyl chloride]. *Neftegazovoe delo* [Oil and gas business], 2014, vol.12, no.1, pp.120-127.
17. Mazitova A.K., Aminova G.K., Maskova A.R., Byilova E.A., Nedopekin D.V. [Diphenoxyethylphthalates and butoxyethylphenoxyethylphthalates – new PVC plasticizer]. *Elektronnyj nauchnyj zhurnal «Neftegazovoe delo»* [Electronic scientific journal «Oil and Gas Business»], 2015, no.5, p.376.
18. GOST 7251-2016 *Linoleum polivinilkhloridnyi na tkanoi i netkanoi podosнове. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 7251-2016. Polyvinylchloride linoleum on woven and nonwoven substrate. Technical conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2016, 12 p.
19. GOST 8728-88. *Plastifikatory. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 8728-88. Plasticizers. Technical conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2003, 12 p.