

## **Пластификатор для ПВХ композиций на основе кубового остатка ректификации 2-этилгексанола**

© Даминев\*<sup>+</sup> Рустем Рифович, Нафикова\* Райля Фаатовна,  
Исламутдинова\*<sup>+</sup> Айгуль Акрамовна, Хамзин Ильдар Расулевич  
и Иванов Александр Николаевич

*Кафедра общей химической технологии. Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке. Пр. Октября, 2. г. Стерлитамак, 453118. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (3473) 24-08-58. E-mail: aygul\_ru@mail.ru*

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** пластификатор, поливинилхлорид, диоктилфталат (ДОФ), лента ПВХ липкая.

### **Аннотация**

В статье предложен усовершенствованный способ производства пластификатора для ПВХ композиций при использовании в качестве сырья кубового остатка ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ). В качестве катализатора реакции этерификации предложено использование стеарата цинка, который является термостабилизатором ПВХ. Изучения кинетики этерификации фталевого ангидрида с КОРЭГ в присутствии стеарата цинка показали, что он катализирует процесс этерификации. По результатам исследований сделан вывод о том, что полученный пластификатор обладает хорошими пластифицирующими свойствами и соответствует установленным требованиям.

Статья предназначена для преподавателей и студентов технических вузов, а также для инженеров-технологов химической и нефтехимической промышленности.

### **Введение**

Поливинилхлорид представляет собой универсальный полимер, который в зависимости от способа получения, технологии переработки, рецептуры дает широкий ассортимент материалов и изделий: жестких и мягких, прозрачных и непрозрачных, окрашенных в любой цвет, которые эксплуатируются в интервале температур от -50 до 80 °С. Основные потребители ПВХ-строительство (50-60%), производство тары и упаковки (18%), кабельная промышленность (10%) [1].

Однако в чистом виде ПВХ не используется, так как он является хрупким и нестабильным материалом. Одна из основных проблем, с которой сталкиваются при работе с ПВХ-малая стабильность его макромолекул. В процессе эксплуатации полимер подвергается воздействию химических, биологических и физических факторов: тепла, света, различных окислителей, радиации. Все это может привести к существенному необратимому изменению физических и химических свойств полимера, то есть к его старению. В связи с этим при изготовлении материалов и изделий из ПВХ, для обеспечения нужных эксплуатационных свойств, используются различные химические добавки: пластификаторы, стабилизаторы, лубриканты (смазки), наполнители, красящие вещества [2].

Пластификация полимеров позволяет широко изменить механические свойства, придавать требуемые технологические и эксплуатационные свойства изделий на их основе. [3].

Пластификаторы – органические соединения, применяемые для модификации свойств полимеров – придания им эластичности, морозостойкости, снижения температуры переработки. Введение данных соединений в рецептуру ПВХ позволяет получать материалы и изделия с заданной эластичностью, сохраняющейся в широком интервале температур, с большим относительным удлинением при разрыве. Пластификаторы должны совмещаться с полимером, иметь низкую летучесть, обладать высокой химической стойкостью. Кроме того, пластификаторы (в зависимости от областей применения) должны быть бесцветными,

ПЛАСТИФИКАТОР ДЛЯ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КУБОВОГО ОСТАТКА РЕКТИФИКАЦИИ... 140-143  
лишенными запаха, нетоксичными, стойкими к экстракции водой, маслами, моющими средствами, а также к действию радиации, света, огня [4].

В качестве пластификаторов могут применяться органические соединения самых различных классов, однако наибольшее применение в качестве пластификаторов полимеров нашли сложные эфиры – производные органических кислот (диэфирные пластификаторы) [1]. Среди них наибольший удельный вес занимают эфиры фталевой и терефталевой кислот. Они обладают хорошими пластифицирующими свойствами, а поливинилхлоридные композиции на их основе широко применяются в производстве различных изделий и материалов.

Около 80% мирового объема потребления приходится на диоктилфталат (ДОФ), который получают этерификацией фталевого ангидрида с 2-этилгексаноном в присутствии различных катализаторов [5, 6]. В настоящее время основным методом синтеза фталатных пластификаторов является способ производства, основанный на реакции фталевого ангидрида, фталевой и терефталевой кислот со спиртами в присутствии серной кислоты или органических соединений титана. При использовании серной кислоты в качестве катализатора возможна дегидратация спиртов до олефинов, сульфирование ненасыщенных соединений, осмоление органических соединений, а также образование сложных эфиров сульфокислот, которые снижают цветостабильность пластификатора. Для удаления катализатора из сложного эфира-сырца необходимо проводить нейтрализацию щелочным агентом и ряд водных промывок [7].

### Экспериментальная часть

**Синтез пластификатора** проводили на лабораторной установке, представляющей собой четырехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником, перемешивающим устройством. В реактор загружали фталевый ангидрид и КОРЭГ (в пересчете на 2-этилгексанол) в мольном соотношении 1:2,3, соответственно, стеарат цинка (0.056-0.12 моль/л), процесс проводили при температурах 170-205 °С. Окончание реакции определяли по кислотному числу реакционной массы (рисунок). Время синтеза – 12 часов. Выход готового продукта оставлял не менее 90%.

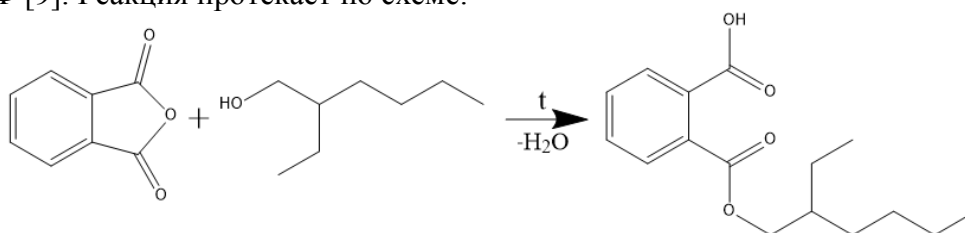
### Результаты и их обсуждение

Широко используется катализ реакции этерификации органическими соединениями элементов переменной валентности, в частности широкое применение нашел тетрабутоксититан. Он имеет высокую стоимость, сложную технологию получения. В процесс удаления катализатора приходится включать стадию разложения его до гидроксида титана, который удаляется вместе с сорбентами при фильтрации. Гидроксид титана может выпадать в осадок в коллоидной форме и замазывает фильтрующую ткань.

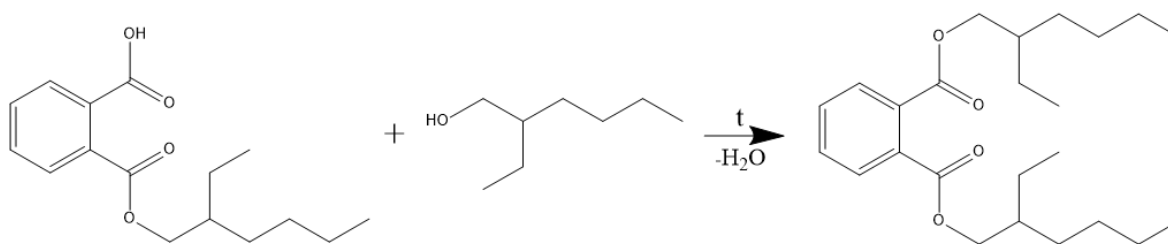
В этой связи нами предлагается использование в качестве катализатора реакции этерификации солей цинка органических кислот, а именно стеарата цинка  $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$ . При его использовании отпадает необходимость в стадиях нейтрализации, промывки и осушки, поскольку данное соединение является термостабилизатором ПВХ. Поскольку стеарат цинка является термостабилизатором для ПВХ композиций [8].

В качестве исходного реагента для получения пластификатора предлагается использование кубового остатка ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ), который включает в составе 2-этилгексанол (72.65%), остальное – ацетат, сложные эфиры (температурные пределы выкипания 192-303 °С).

КОРЭГ может принимать участие в этерификации фталевым ангидридом с образованием сложных эфиров с пластифицирующими свойствами, близкими к свойствам пластификатора ДОФ [9]. Реакция протекает по схеме:



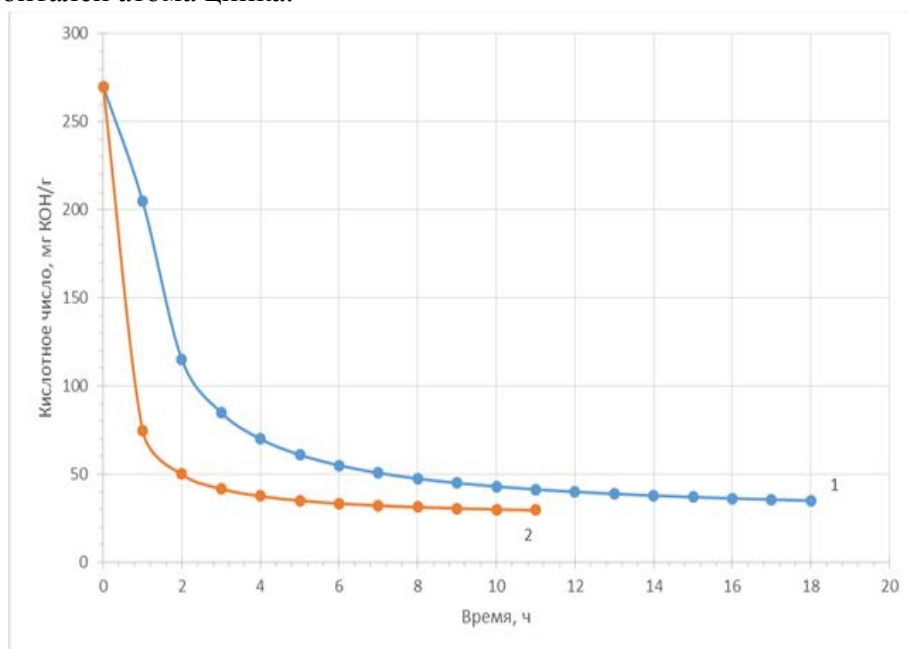
Сначала образуется моноэфир, затем диэфир фталевой кислоты по реакции:



Синтез пластификатора проводили по методике, описанной в экспериментальной части.

Результаты изучения кинетики этерификации фталевого ангидрида с КОРЭГ в присутствии стеарата цинка при концентрациях 0.056-0.12 моль/л показали, что стеарат цинка катализирует процесс этерификации. С увеличением его концентрации скорость реакции увеличивается. При проведении реакции этерификации без катализатора, процесс протекал длительно, а выход образующихся эфиров за 18 часов не превышал  $71 \pm 1\%$  (рисунок).

Каталитический эффект стеарата цинка, по-видимому, связан с координацией иона металла с кислородом карбоксилатного фрагмента кислоты, что ведет к увеличению электрофильности атома углерода карбоксильной группы, облегчая тем самым процесс этерификации. Подобный эффект усиливается за счет участия в координационном связывании вакантных орбиталей атома цинка.



**Рисунок.** Кинетика этерификации фталевого ангидрида с КОРЭГ в присутствии 0.096 моль/л стеарата цинка: 1 – без катализатора; 2 – стеарат цинка.

Полученный пластификатор представляет собой вязкую жидкость коричневого цвета, основные физико-химические характеристики приведены в табл. 1. Из полученных данных видно, что полученный пластификатор имеет удовлетворительные значения по показателям «температура вспышки», «массовая доля летучих компонентов».

**Табл. 1.** Физико-химические характеристики пластификатора по ТУ 2493-001-64112846-2010

Наименование показателя	Фактические показатели	Метод испытаний
Внешний вид	Вязкая жидкость коричневого цвета	По п. 4.2.
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	0.996	По ГОСТ 18522 и п. 4.3.
Кислотное число, мг КОН/г, не более	4.3	По п. 4.4.
Температура вспышки, °С, не ниже	180	По ГОСТ 4333 и п. 4.6.
Массовая доля летучих веществ, % не более	0.8	По ГОСТ 8728 и п. 4.7.

Были проведены лабораторные испытания полученного пластификатора в рецептуре ленты ПВХ липкой. Результаты испытаний показали, что лента ПВХ липкая соответствует техническим требованиям, эксплуатационные и технологические свойства пластика не уступают образцам, полученным с пластификатором ДОФ (табл. 2).

**Табл. 2.** Результаты испытаний ленты ПВХ липкой, содержащей опытный образец пластификатора

Наименование показателей	Лента ПВХ липкая	
	ДОФ промышленный	Пластификатор – опытный
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup> , вдоль	177	183
Относительное удлинение при разрыве, %	199	212
Термостабильность при 170°C, мин	90	78
ПТР при 170°C, Н=16.6 кгс, г/10 мин	5	6
Температура хрупкости, °С -30 °С	выд.	выд.

## Выводы

Показана возможность получения пластификатора для ПВХ композиций, реакцией этерификации фталевого ангидрида с кубовыми остатками ректификации 2-этилгексанола, в присутствии в качестве катализатора стеарата цинка. Использование в качестве катализатора стеарата цинка позволяет исключить стадии нейтрализации, промывки и осушки, тем самым снизить затраты на производство и загрязнения окружающей среды.

## Литература

- [1] Поливинилхлорид. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. М.: Химия. 1992. 288с., ил.
- [2] Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия. 1979. 272с.
- [3] Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия. 1975. 248с.
- [4] Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия. 1982. 200 с., ил.
- [5] Кичура Д.Б., Югач О.В. Этерификация фталевого ангидрида спиртами используя титансодержащие катализаторы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.rusnauka.com/15\\_NPN\\_2009/Chimia/46691.doc.htm](http://www.rusnauka.com/15_NPN_2009/Chimia/46691.doc.htm)
- [6] Рахимкулова А.А. Разработка технологии получения пластификаторов на основе побочных продуктов производства бутиловых спиртов: Дис. канд. техн. наук: 02.00.13 Уфа. 2006. С.165.
- [7] Нафиков А.Б. Разработка способа получения комплексных стабилизаторов поливинилхлорида на основе альфа-разветвленных монокарбоновых кислот: Диссертация кандидата технических наук: 02.00.13. Нафиков Артур Булатович. [Место защиты: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т]. Уфа. 2010. 141с.: ил. РГБ ОД, 61 11-5/590.
- [8] Нафикова Р.Ф. Металлсодержащие добавки полифункционального действия для поливинилхлоридных композиций: автореф. доктора. технич. наук (05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов). Казань. ОАО «Каустик». ГОУ ВПО «КГТУ». 2009. 39с.
- [9] Иванов А.Н., Дашкина А.Р., Хамзин И.Р., Галиева Г.Р., Сайтмуратов П.С., Исламутдинова А.А., Нафикова Р.Ф. Получение пластификатора для ПВХ композиций на основе побочных продуктов производства бутиловых спиртов – II Всероссийская заочная студенческая научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки в студенческих исследованиях (биология, экология и химия)», 26 марта 2015 г.: [материалы]; Мордов. гос. пед. ин-т. Саранск. 2015. С.17-19.