

На правах рукописи

ЗАРИПОВ ИЛЬНАЗ ИЛЬГИЗОВИЧ



**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ СПИРТОВ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа– 2024

Работа выполнена на кафедре «Прикладные и естественнонаучные дисциплины» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Мазитова Алия Карамовна

Официальные оппоненты: **Зенитова Любовь Андреевна**
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет» / профессор кафедры
«Технологии синтетического каучука»

Мазина Людмила Александровна
кандидат химических наук,
ООО «ПКФ Полипласт» /
начальник лаборатории

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Уфимский университет
науки и технологий», г. Уфа

Защита диссертационной работы состоится «18» июня 2024 г. в 10:30 на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Глубокая переработка нефти с целью производства разнообразной химической продукции, применяемой в изготовлении различных материалов и изделий, представляет собой перспективное направление развития промышленности для достижения технологического суверенитета России. На текущий момент многие отечественные предприятия зависят от импортных поставок сырьевых компонентов, их стоимость постоянно возрастает, а в некоторых случаях, в силу введенных ограничений, их приобретение становится невозможным. Эти обстоятельства стимулируют проведение исследований с практической направленностью, ориентированных на создание новых востребованных материалов и технологий их производства.

Одним из актуальных направлений в области нефтехимии является производство пластификаторов для полимеров, особенно для поливинилхлорида, который занимает второе место по объему производства в мире после полиолефинов. Диоктилфталат является наиболее эффективным пластификатором, поэтому широко используется в производстве материалов и изделий на основе поливинилхлорида и придает им высокие эксплуатационные характеристики. Однако в последние годы многочисленными исследованиями было подтверждено негативное воздействие данного пластификатора на живые организмы, поэтому применение диоктилфталата в настоящее время стало ограниченным, и возникла необходимость поиска альтернативных и менее токсичных соединений, которые можно использовать в качестве пластификаторов.

В этой связи разработка безопасных бесфталатных пластификаторов различного химического строения, способных изменять свойства полимерных материалов, является актуальной задачей.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют п. 4 «Комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения (растворители, поверхностно-активные вещества, синтетические присадки и др.)» паспорта специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Степень разработанности темы

В отечественной и зарубежной научной периодике имеются публикации, посвященные исследованиям сложноэфирных пластификаторов, полученных на основе моно- и дикарбоновых кислот. Подробно описаны методы получения и область применения фосфатных пластификаторов. Фундаментальные исследования направлены на выявление основных методов синтеза сложноэфирных пластификаторов, использующих алифатические и ароматические спирты в качестве исходного сырья. Однако в научной литературе отсутствуют данные относительно синтеза и применения пластификаторов, получаемых на основе оксиэтилированных спиртов и глутаровой, азелаиновой, себаценовой и фосфорной кислот. Исходя из

вышесказанного, можно сделать вывод о том, что в настоящее время существует значительный пробел в решении задач по расширению ассортимента эффективных пластификаторов.

В этой связи в настоящей работе осуществлен системный анализ и научные исследования с целью усовершенствования технологических процессов и создания инновационных продуктов, способных эффективно удовлетворять потребности промышленности и общества в целом.

Цель работы – синтезировать новые сложноэфирные пластификаторы на основе оксиэтилированных спиртов и дикарбоновых, фосфорной кислот, исследовать их физико-химические свойства и показать возможности использования в базовых поливинилхлоридных композициях. В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез и исследование сложных эфиров дикарбоновых, фосфорной кислот и оксиэтилированных спиртов;
2. Определение кинетических параметров реакции этерификации дикарбоновых кислот оксиэтилированными спиртами;
3. Определение совместимости и пластифицирующей эффективности сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов;
4. Синтез фосфатов оксиэтилированных и ароматического спиртов, и испытание их в качестве добавок специального назначения;
5. Исследование влияния сложноэфирных пластификаторов на технологические и эксплуатационные характеристики ПВХ-пластиков.

Научная новизна

Получены и исследованы физико-химические свойства новых бесфталатных пластификаторов: дифеноксипропилглютарата, дибутоксипропилглютарата, бензилфеноксипропиладипината, дифеноксипропиладипината, дибутоксипропиладипината, дифеноксипропилазелаината, дибутоксипропилазелаината, дифеноксипропилсебацата, дибутоксипропилсебацата, бутоксиэтилдифеноксипропилфосфата, трифеноксипропилфосфата, фенилдиксиленилфосфата.

Исследована кинетика реакции этерификации глютаровой, адипиновой, азелаиновой и себацатиновой кислот оксиэтилированными спиртами. Показано, что скорость реакции ниже, а энергия активации выше при этерификации дикарбоновых кислот феноксиэтанолом, в сравнении с бутоксиэтанолом. С увеличением молекулярной массы дикарбоновых кислот скорость реакции незначительно снижается.

Исследована совместимость сложных эфиров глютаровой, адипиновой, азелаиновой, себацатиновой кислот и оксиэтилированных спиртов с поливинилхлоридом. С высокой степенью корреляции двух показателей – расчетного параметра растворимости Хансена и экспериментальных значений критических температур растворения показано, что феноксиэфиры обладают лучшей растворяющей способностью поливинилхлорида, чем бутоксипроизводные.

Теоретическая значимость заключается в том, что определены кинетические параметры реакции этерификации, выявлены закономерности, определяющие влияние химической структуры данных пластификаторов на их

совместимость с поливинилхлоридом, пластифицирующую эффективность, а также на технологические и эксплуатационные свойства поливинилхлоридных пластикаторов.

Практическая значимость работы

Разработаны сложноэфирные пластификаторы на основе оксиэтилированных спиртов для поливинилхлоридных материалов, которые испытаны в рецептурах кабельных пластикаторов марки ИО 45-12 и ППО 30-35. Феноксифиры дикарбоновых кислот повышают термостабильность поливинилхлоридных материалов, устойчивость их к УФ-излучению и к изменению цвета при нагреве. Использование фенилдициленилфосфата в сочетании с вермикулитом снижает горючесть и дымообразующую способность поливинилхлоридных материалов, а использование карбонатсодержащего наполнителя – муки из скорлупы яиц, подвергнутой специальной обработке, позволяет обеспечить их экологическую безопасность.

Методология и методы исследования

Научную основу методологии исследования составляет системный подход, состоящий в поэтапном изучении условий синтеза сложных эфиров дикарбоновых, фосфорной кислот и оксиэтилированных спиртов, определении кинетических параметров реакции этерификации. Исследования термических, физико-механических, реологических и эксплуатационных свойств ПВХ-пластикаторов проведены с использованием современных методов исследования (ИК-спектроскопии, динамического механического анализа (ДМА) и термогравиметрии (ТГА)).

Положения, выносимые на защиту

Методы синтеза и физико-химические свойства новых бесфталатных пластификаторов на основе оксиэтилированных спиртов.

Результаты исследования влияния строения сложных эфиров дикарбоновых, фосфорной кислот и оксиэтилированных алифатических и ароматического спиртов на совместимость с поливинилхлоридом, а также на эффективность их пластифицирующего действия.

Результаты испытаний новых пластификаторов в рецептурах поливинилхлоридных кабельных пластикаторов и влияния наполнителей на физико-механические характеристики ПВХ-пластикаторов.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается достаточным количеством экспериментальных данных, современными методами исследования, которые соответствуют цели работы и поставленным задачам. Сформулированные в тексте диссертации научные положения, выводы и практические рекомендации основаны на экспериментальных данных, приведенных в таблицах и рисунках. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на Международных научно-технических конференциях «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (г. Уфа, 2019; 2021; 2022 гг.); Всероссийских научно-технических конференциях «Проблемы строительного комплекса России»

(г. Уфа, 2021; 2022 гг.); Международных научно-практических конференциях молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы науки и техники» (г. Уфа, 2022; 2023 гг.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 23 научных трудах, в том числе: 5 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и Web of Science, 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 12 работ в материалах международных и всероссийских конференций, получено 3 патента РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников из 125 наименований, содержит 130 страниц машинописного текста, 37 рисунков, 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность проведенных исследований, поставлена цель работы и сформулированы задачи исследований, приведены научная новизна и практическая значимость работы, а также данные о структуре, объеме и об апробации работы.

В **первой главе** приведен обзор литературных источников по направлениям модификации поливинилхлорида, а также приведена классификация пластификаторов, перечислены основные типы, методы их получения; описаны основные направления производства и применения поливинилхлорида. Литературный обзор охватывает работы по научным и прикладным исследованиям в данном направлении с 1945 по 2023 г.

Во **второй главе** описаны методы синтеза сложных эфиров и методы исследований свойств ПВХ-пластикатов.

Сложноэфирные пластификаторы получали этерификацией соответствующей кислоты оксиэтилированными спиртами в присутствии катализатора *n*-толуолсульфокислоты.

Анализ физико-химических показателей полученных пластификаторов проводили в соответствии с ГОСТ 8728-88 по следующим показателям: плотность, кислотное число, эфирное число, показатель преломления, массовая доля летучих веществ; определение термо- и цветостабильности пластификаторов и композитов на основе ПВХ, температур стеклования ПВХ-композиций по ГОСТ Р 55135-2012. Строения синтезированных диэфиров были подтверждены с использованием ИК-спектроскопии.

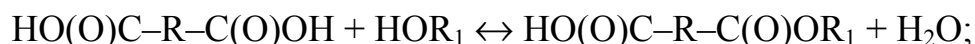
Совместимость пластификаторов с ПВХ оценивали по критической температуре растворения синтезированных пластификаторов в полимере. Влияние синтезированных пластификаторов на молекулярную подвижность и температурные переходы пластифицированного ПВХ исследовали методом динамического механического анализа (ДМА), термогравиметрии (ТГА).

Устойчивость ПВХ-пластиката, полученного с исследуемыми пластификаторами, к старению под воздействием УФ-излучения определяли в испытательной камере Solarbox 1500e по ISO 11341-2 при интенсивности излучения 550 Вт/м^2 и температуре $65 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1000 ч. Цвет пленок, до и после облучения измеряли колориметром WR-10 в стандартной цветовой системе CIELAB.

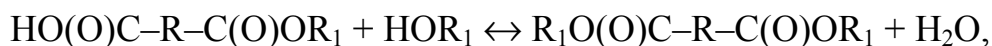
В третьей главе приведены данные по синтезу и исследованию физико-химических свойств сложных эфиров глутаровой, азелаиновой, себаценовой и адипиновой кислот бутоксиэтанолом и феноксиэтанолом; определены кинетические параметры этерификации дикарбоновых кислот оксиэтилированными спиртами; исследована совместимость и пластифицирующая эффективность сложных эфиров двухосновных кислот и оксиэтилированных спиртов и изучено их влияние на УФ-стойкость и термостабильность ПВХ-материалов.

Сложные эфиры получали реакцией этерификации глутаровой, адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот оксиэтилированными спиртами – бутоксиэтанолом и феноксиэтанолом (степень оксиэтилирования $n=1$), в среде азота, в присутствии катализатора *n*-толуолсульфокислоты.

Реакция получения сложных эфиров протекает в две стадии, с образованием на первой стадии кислого эфира:



на второй стадии – с образованием диэфира:



где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-, -(\text{CH}_2)_4-, -(\text{CH}_2)_7-, -(\text{CH}_2)_8-$; $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4-, \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4-$

Характеристики полученных сложных эфиров дикарбоновых кислот, выход и условия реакции приведены в Таблице 1.

В результате проведенной серии опытов получены диэфиры оксиэтилированных спиртов и дикарбоновых кислот с выходом 81% и выше, характеризующиеся низкими значениями кислотного числа и массовой доли летучих веществ. Строение полученных диэфиров подтверждено ИК-спектрами.

Интегральным методом определены кинетические параметры этерификации дикарбоновых кислот оксиэтилированными спиртами – порядок и константы скорости химических реакций.

Для определения кинетических параметров, титрометрическим методом измеряли изменение концентрации дикарбоновой кислоты в ходе реакции. Кинетические параметры оценивали при температурах 110 и 120 $^\circ\text{C}$, при мольном соотношении дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов 1:2,2 и содержании 0,8% мас. от общей реакционной массы *n*-толуолсульфокислоты (Рисунок 1).

Таблица 1 – Характеристика сложных эфиров на основе дикарбоновых кислот и условия синтеза

Показатель	ДБЭГ	ДФЭГ	ДБЭА	ДФЭА	БФЭА	ДБЭАз	ДФЭАз	ДБЭС	ДФЭС
Плотность, d_4^{20}	0,989	–	1,000	–	–	0,989	–	0,940	–
Кислотное число, мг КОН / г	0,23	0,25	0,15	0,2	0,17	0,19	0,2	0,19	0,2
Показатель преломления n_D^{20}	1,4328	–	1,4440	–	–	1,4548	–	1,4541	–
Эфирное число, мг КОН / г	307	291	321	289	293	289	296	289	296
Молекулярная масса, вычислено	332,35	402,32	346	386	337	386,35	326,32	386,35	326,32
Массовая доля летучих веществ, %	0,3	0,24	0,7	0,5	0,45	0,21	0,17	0,18	0,14
Выход, %	87	85	87,5	86,9	88,1	86	83	84	81
Время реакции, мин	125	169	130	200	240	146	240	140	250
Максимальная температура реакции, °С	118	125	120	127	120	120	127	120	127

ДБЭГ – дибутоксиэтилглутарат; ДФЭГ – дифеноксиэтилглутарат; ДБЭАз – дибутоксиэтилазелаинат; ДФЭАз – дифеноксиэтилазелаинат; ДБЭС – дибутоксиэтилсебацинат; ДФЭС – дифеноксиэтилсебацинат; ДБЭА – дибутоксиэтиладипинат; ДФЭА – дифеноксиэтиладипинат; БФЭА – бензилфеноксиэтиладипинат.

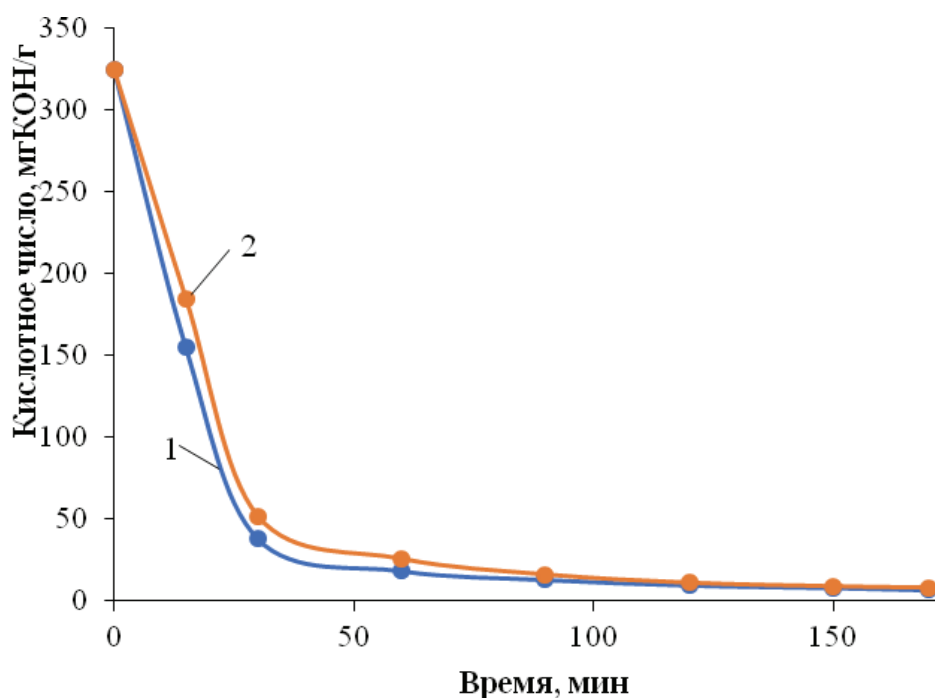


Рисунок 1 – Кинетические кривые расходования глутаровой кислоты при синтезе дибутоксиэтилглутарата при температуре: 1 – 110 °С; 2 – 120 °С

Графическим методом определено, что линейная зависимость концентрации дикарбоновой кислоты от времени наблюдается в координатах $1/C - t$, и, следовательно, реакция этерификации глутаровой, азелаиновой оксиэтилированными спиртами относится ко второму порядку, по отношению к дикарбоновой кислоте (Рисунок 2).

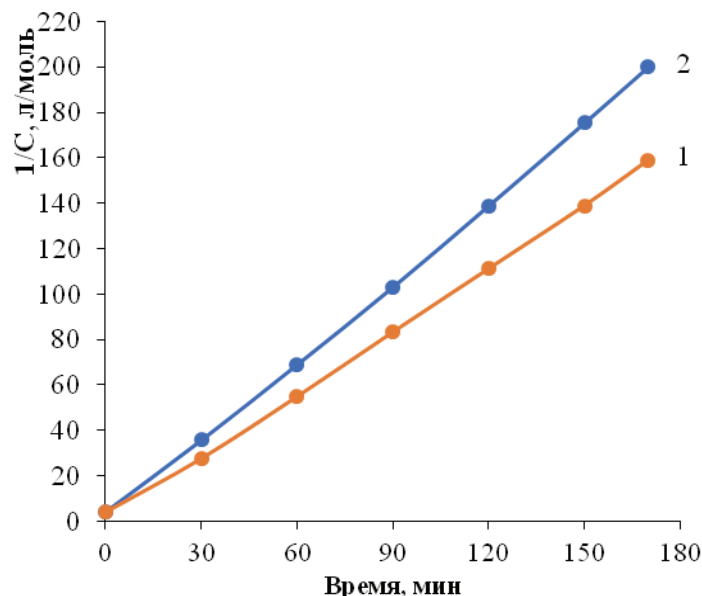


Рисунок 2 – Графические зависимости реакции взаимодействия глутаровой кислоты с бутоксиэтанолом при ее описании кинетическим уравнением второго порядка при температуре: 1 – 110 °C; 2 – 100 °C

В Таблице 2 приведены кинетические параметры реакции этерификации глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаиновой кислот оксиэтилированными спиртами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора.

Изучением кинетических особенностей этерификации дикарбоновых кислот оксиэтилированными спиртами установлено, что химическое строение вступающих в реакцию соединений оказывает влияние на константу скорости и энергию активации. Во всех случаях скорость реакции этерификации ниже, а энергия активации выше при взаимодействии дикарбоновых кислот с феноксиэтанолом, чем с бутоксиэтанолом. Установлено, что с увеличением молекулярной массы дикарбоновых кислот скорость реакции незначительно снижается.

Для предварительной оценки пластифицирующего действия полученных сложноэфирных пластификаторов по отношению к ПВХ проведен расчет параметров растворимости Хансена. Показано, что синтезированные пластификаторы условно хорошо совмещаются с поливинилхлоридом – во всех случаях число *RED* меньше 1. Также определена критическая температура растворения ПВХ в полученных пластификаторах при нагреве (Таблица 3).

Таблица 2 – Кинетические параметры реакции этерификации глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот оксиэтилированными спиртами

Дикарбоновая кислота	Спирт	Условия опыта и показатели		
		Температура опыта, °С	Константа скорости реакции, $C^{-1}\tau^{-1}$	Кажущаяся энергия активации $E_{каж}$, Дж/моль
Глутаровая	бутоксигэтанол	100	0,789	34,33
		110	1,054	
	феноксигэтанол	100	0,633	43,88
		110	0,437	
Адипиновая	бутоксигэтанол	100	0,781	35,04
		110	1,049	
	феноксигэтанол	100	0,431	44,14
		110	0,625	
Азелаиновая	бутоксигэтанол	100	0,773	36,04
		110	1,047	
	феноксигэтанол	100	0,405	45,89
		110	0,596	
Себаценовая	бутоксигэтанол	100	0,7835	36,46
		110	1,065	
	феноксигэтанол	100	0,395	46,64
		110	0,585	

Таблица 3 – Значения рассчитанных параметров и критической температуры растворения ПВХ в диэфирах глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксигэтилированных спиртов

Наименование пластификатора	R_d	RED	$T_{кр}$, °С	Параметр A , %
Дибутоксиэтилглутарат (ДБЭГ)	7,65	0,93	148	81
Дифеноксигэтилглутарат (ДФЭГ)	2,43	0,3	138	87
Дибутоксиэтиладипинат (ДБЭА)	7,07	0,85	138	87
Дифеноксигэтиладипинат (ДФЭА)	1,34	0,296	134	89,6
Бензилфеноксигэтиладипинат (БФЭА)	5,76	0,702	137	87,6
Дибутоксиэтилазелаинат (ДБЭАз)	7,16	0,87	141	85
Дифеноксигэтилазелаинат (ДФЭАз)	1,82	0,22	130	92
Дибутоксиэтилсебаценоват (ДБЭС)	7,33	0,89	147	83
Дифеноксигэтилсебаценоват (ДФЭС)	2,246	0,27	133	90

Полученные значения $T_{кр}$ и A коррелируют с рассчитанными параметрами растворимости Хансена. Феноксигэфиры в сравнении с бутоксиэфирами глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот имеют меньшую критическую температуру растворения ПВХ, что свидетельствует об их лучшей

совместимости с данным полимером. При этом, дифеноксиэтиладипинат, дифеноксиэтиллазелаинат и дифеноксиэтилсебацинат, имеющие значение $T_{кр}$ равную 134, 130 и 133 °С, соответственно, теоретически могут применяться в качестве совмещаемых первичных пластификаторов для эластичных ПВХ материалов и изделий.

Методом динамического механического анализа (ДМА) исследовали влияние синтезированных пластификаторов, а также ДОФ и ДОО на молекулярную подвижность и температурные переходы пластифицированного ПВХ (Рисунки 3, 4, Таблица 4).

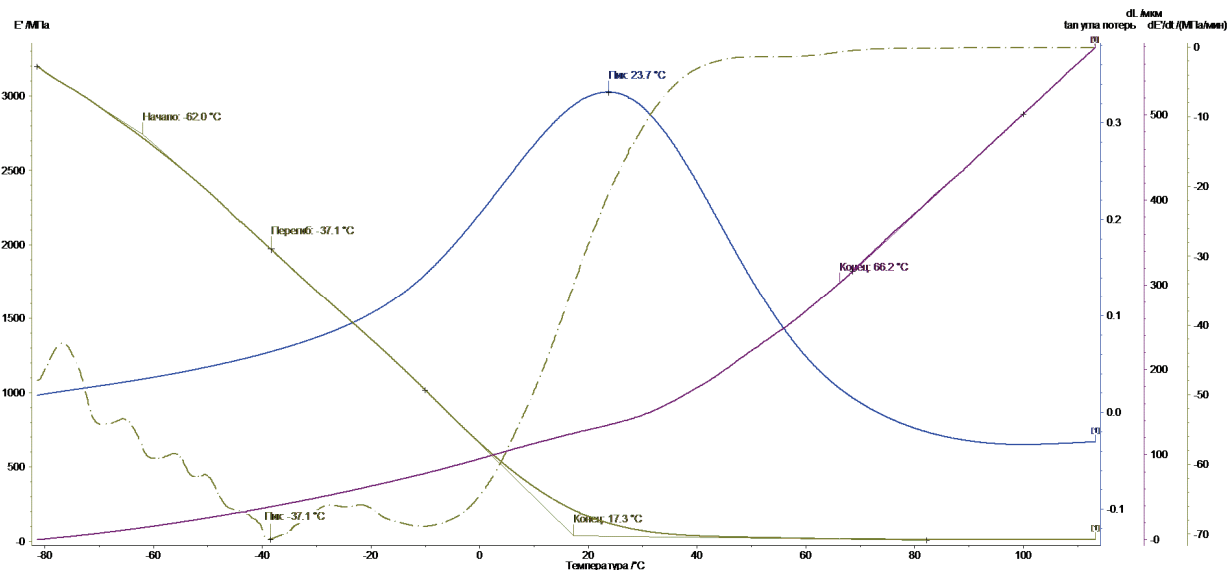


Рисунок 3 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дибутоксиэтилглутаратом

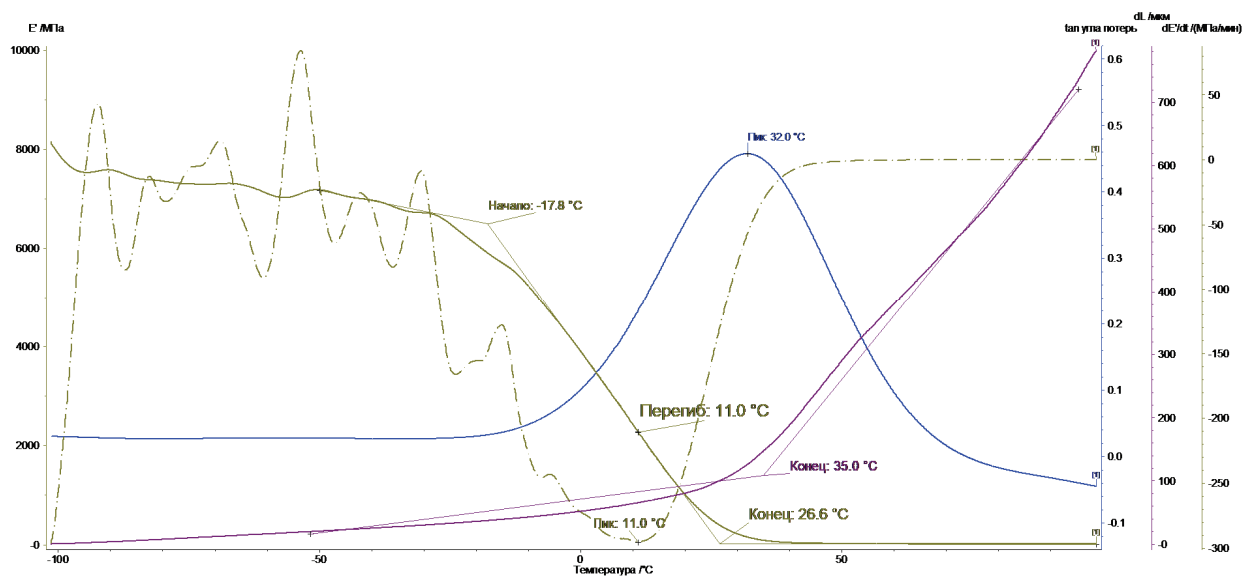


Рисунок 4 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дифеноксиэтилглутаратом

Таблица 4 – Значения величин, полученных при исследовании ПВХ, пластифицированного диэфирами глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиэтилированных спиртов методом ДМА

Пластификатор	E , МПа	T_n , °С	T_{cm} , °С	T_k , °С	T_{igdmax} , °С	$T_k - T_n$
ДБЭГ	3200	-62	-37,1	17,3	23,7	79,3
ДФЭГ	800	-17,1	11,0	26,6	32	43,7
ДБЭА	8400	-57,5	-29,4	18,4	23,8	75,9
ДФЭА	5950	-17,2	7,4	23,2	29,6	40,4
БФЭА	5780	-27,6	3,3	22	29,1	49,6
ДБЭАз	4470	-56,2	-38,3	3,2	24,0	59,4
ДФЭАз	900	-26,1	-14,6	10,5	19,7	36,6
ДБЭС	6250	-77	-39,6	4,9	16,9	81,9
ДФЭС	930	-32,7	-19,9	4,0	15,7	36,7
ДОФ	5800	-29	-26,2	23,2	30	52,6
ДОА	3350	-76,4	-47,7	3,2	24,0	79,6

T_n – температура начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое; T_{cm} – температура стеклования; T_k – температура конца перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое; T_{igdmax} – температура изменения относительного удлинения образца при нагреве; $T_k - T_n$ – интервал температур, в котором наблюдается область α -релаксации; E – модуль упругости.

Выявлено, что при замене ароматического кольца в структуре пластификатора алифатической группой улучшается общая подвижность молекулы, что оказывает влияние на температурные переходы ПВХ-пластиката. То есть синтезированные дифеноксифиры обладают лучшей совместимостью с ПВХ в сравнении с дибутоксифирами – ароматические радикалы, имеющиеся в молекуле пластификатора, приводят к увеличению их растворяющей способности и снижению критической температуры растворения полимера в этих пластификаторах. Но при этом, громоздкие молекулы дифеноксифиров, содержащие в своем составе два феноксипропиловых фрагмента, затрудняют сегментальную подвижность макромолекул полимера, особенно при низких температурах.

Количественно эффективность пластификатора определен, как «фактор замещения», т.е. сколько пластификатора должен содержать ПВХ-пластикат для достижения такой же твердости, которую обеспечивает широко применяемый в промышленности ДОФ (Рисунок 5).

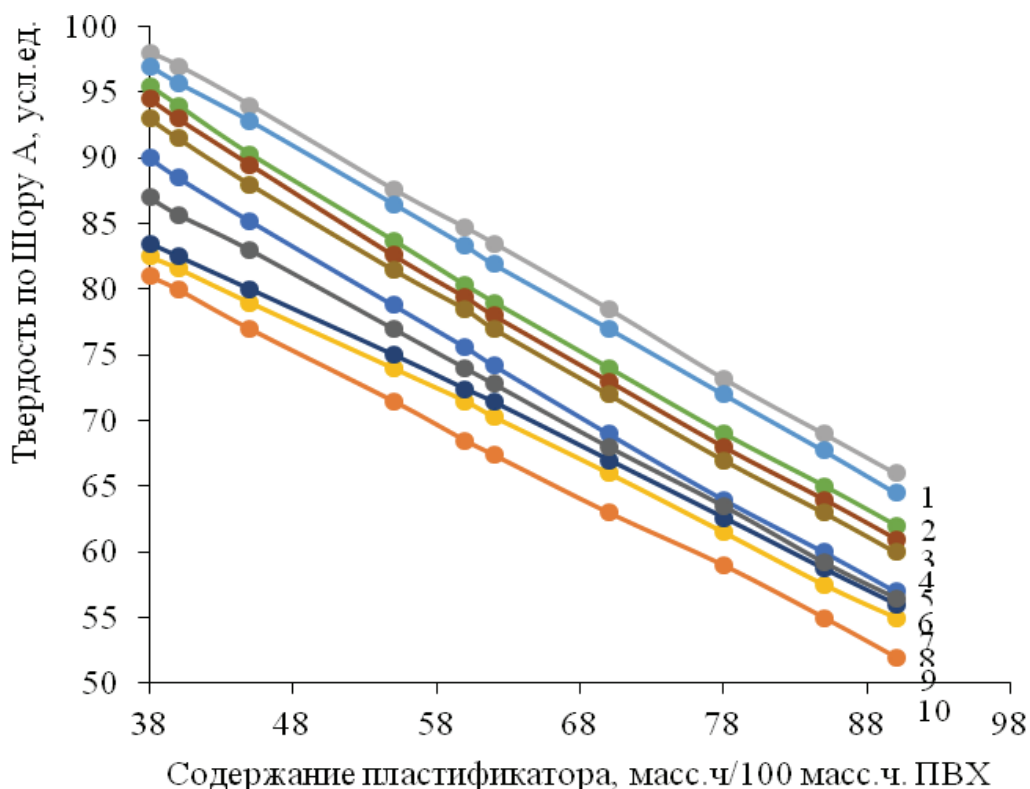


Рисунок 5 – Зависимость твердости ПВХ-пластиков от содержания пластификаторов: 1 – ДФЭГ; 2 – ДФЭА; 3 – БФЭА; 4 – ДФЭАз; 5 – ДФЭС; 6 – ДОФ; 7 – ДБЭС; 8 – ДБЭАз; 9 – ДБЭА; 10 – ДБЭГ

Приведенные зависимости показывают, что дибутоксиэфиры характеризуются большей пластифицирующей эффективностью в сравнении с ДОФ и обеспечивают достижение аналогичной твердости при их меньшей дозировке – твердость 70 усл. ед. достигается при содержании ДБЭС 66,5 масс.ч/100 масс.ч. ПВХ, ДБЭАз – 64 масс.ч., ДБЭГ – 57 масс.ч., в то время как ДФЭГ – 83 масс.ч., БФЭА – 76 масс.ч. По эффективности пластифицирующего действия исследуемые пластификаторы можно расположить в следующий ряд:

ДФЭГ < ДФЭА < БФЭА < ДФЭАз < ДФЭС < ДОФ < ДБЭС < ДБЭАз < ДБЭА < ДБЭГ.

Результаты исследований влияния сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себациновой кислот и оксиэтилированных спиртов на светостойкость ПВХ-материалов показывают, что ПВХ-пластикат, полученный с феноксиэфирами более устойчив к УФ-облучению, чем с бутоксиэфирами (Таблица 5).

Из приведенных данных видно, что ПВХ-пластикат, содержащий ДФЭГ, ДФЭА, БФЭА, ДФЭАз и ДФЭС характеризуются более высокой термостабильностью и устойчивостью к изменению цвета при нагреве в сравнении с бутоксиэтиловыми эфирами. Феноксиэфир *o*-фталевой кислоты в сочетании с азотсодержащей добавкой также повышает термостабильность, цветостабильность и атмосферостойкость композиции.

Таблица 5 – Результаты испытаний ПВХ-пленок на стойкость к УФ-излучению

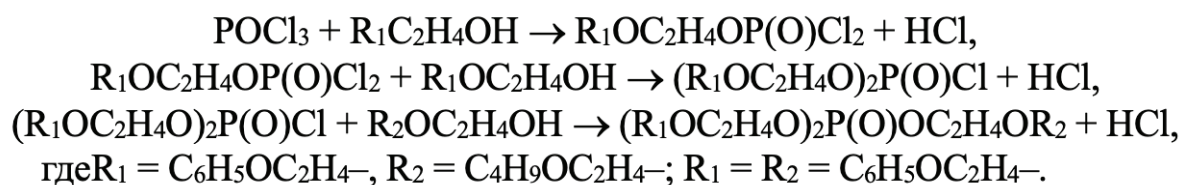
Наименование пластификатора	До облучения			После облучения			Изменение цвета ΔE
	Цвет			Цвет			
	L	a	b	L	a	b	
ДБЭГ	84,94	-0,35	11,76	69,26	12,38	22,6	22,92
ДФЭГ	83,32	-1,26	7,56	81,08	6,8	14,32	10,76
ДБЭА	82,02	-0,12	11,49	67,92	6,65	23,97	20,01
ДФЭА	85,99	-1,31	11,32	80,72	5,27	19,83	11,98
БФЭА	79,31	0,82	15,1	68,55	6,79	23,85	15,1
ДБЭАз	83,52	-0,18	16,04	64,67	9,62	25,59	22,49
ДФЭАз	78,34	2,42	19,04	66,68	7,35	16,98	12,85
ДБЭС	77,29	-0,13	14,66	57,86	3,26	1,75	23,57
ДФЭС	79,27	3,63	14,35	69,23	3,39	22,8	13,67

Строение пластификатора оказывает влияние и на термостабильность ПВХ-пластиката и на изменение его цвета при высокотемпературном нагреве (Таблица 6).

Таблица 6 – Влияние пластификаторов на термо- и цветостабильность ПВХ-пластиката

Наименование показателя	Пластификатор								
	ДБЭГ	ДФЭГ	ДБЭА	ДФЭА	БФЭА	ДБЭАз	ДФЭАз	ДБЭС	ДФЭС
Термостабильность при $(185 \pm 1)^\circ\text{C}$, мин	115	137	104	141	139	112	142	117	148
Изменение цвета пленки после прогрева при 180°C в течение 50 мин, ΔE	4,6	2,1	4,1	2,3	2,5	5,1	1,9	4,4	2,2

Синтезированы новые фосфорсодержащие пластификаторы: бутоксиэтилдифеноксипропанфосфата (БЭДФЭФ) и трифеноксипропанфосфата (ТФЭФ) взаимодействием хлорокиси фосфора и оксиэтилированных спиртов – бутоксиэтанола или феноксипропананола при эквимольном соотношении исходных реагентов по реакциям:



Также был синтезирован фенилдиоксиленилфосфат (ФДКсФ) последовательным взаимодействием оксихлорида фосфора с фенолом (эквиволярное соотношение) и ксиленолом, взятым в соотношении 1:2,2. Физико-химические свойства полученных фосфорсодержащих пластификаторов представлены в Таблице 7.

Таблица 7 – Физико-химические свойства фосфорсодержащих пластификаторов

Показатели	БЭДФЭФ	ТФЭФ	ФДКсФ	Трикрезилфосфат
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,0800	1,1009	1,17	1,174–1,195
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4911	1,5100	1,5560	1,5500
Кислотное число, мг КОН/г	0,10	0,08	0,1	0,08
Молярная масса, рассчитано	438	458	382	368
Температура кипения, °С	242	245	260	255
Температура вспышки, °С	225	226	248	228
Массовая доля летучих веществ, %	0,1	0,1	0,1	0,1
Выход, %	89,0	91,1	89,5	–

Полученные фосфаты характеризуются низким содержанием летучих веществ и остаточной кислоты, температура кипения и вспышки превышают значения данных показателей для промышленного пластификатора – трикрезилфосфата.

Для оценки эффективности полученных фосфорсодержащих пластификаторов исследовано их влияние на характеристики ПВХ-пластиката марки И40-13, результаты испытаний приведены в Таблице 8.

Таблица 8 – Влияние пластификаторов на физико-механические характеристики и пожаробезопасность ПВХ-пластиката марки И 40-13

Наименование показателя	Основные характеристики				
	Серийная рецептура	ТКФ	БЭДФЭФ	ТФЭФ	ФДКсФ
Кислородный индекс, %	23	32	34	35	35
Коэффициент дымообразования по ГОСТ 12.1.044-89, м ³ /м·кг	1070	560	500	520	500
Прочность при разрыве, гс/см ²	203	198	209	213	208
Относительное удлинение, %	262	250	248	245	247

Из полученных результатов видно, что частичная замена диоктилфталата разработанными нами фосфатными пластификаторами позволяет повысить показатель «Кислородный индекс» с 23 до 35 % и снизить коэффициент

дымообразования с 1070 до 520 м³/м·кг, что свидетельствует о перспективности их применения при производстве ПВХ-материалов пониженной пожароопасности. При этом физико-механические показатели полученных ПВХ-пластиков находятся на уровне образца, полученного по серийной рецептуре, соответствующего требованиям ГОСТ 5960-72.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния синтезированных новых пластификаторов и различных наполнителей (вермикулит, доломит, карбонатсодержащий наполнитель из скорлупы яиц) на свойства ПВХ-пластиков.

Пластификаторы дифеноксиэтиладипинат, дибутоксидэтилазелаинат, в дозировках с учетом фактора замещения, испытаны в рецептуре ПВХ-пластика марки ИО 45-12 (Таблица 9).

Таблица 9 – Результаты испытаний пластика марки ИО 45-12

Наименование показателя	Норма ГОСТ 5960		Результаты испытаний		
	В.с.	1 с.	Серийный	Опытные	
				ДФЭА	ДБЭАз
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см, не менее	1·10 ¹²	1·10 ¹²	5·10 ¹²	4·10 ¹²	6·10 ¹²
Прочность при разрыве, МПа, не менее	11,7	10,7	18,5	18,4	18,7
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	350	350	383	359	368
Плотность, г/см ³	1,20-1,25		1,25	1,2409	1,2418
Термостабильность при T = 200 °С, мин	не нормир.		145	151	142
T _{хрупкости} , °С, не выше	минус 45		минус 45	минус 45	минус 50
Потери в массе при прогреве при T = 160 °С в течение 6 ч, %, не более	2,5	3	2,0	1,8	1,6
Водопоглощение, %	0,3	0,4	0,25	0,19	0,2
Предел текучести расплава при T=190 °С, P=10 кгс, г/10мин	не нормир.		39,4	40,6	42,2
Твердость при 20 °С, МПа, не более	11		8	10	7
Твердость при 70 °С, МПа, не более	8		6	8	5

ПВХ-пластик марки ИО 45-12, полученный как с ДФЭА, так и с ДБЭАз соответствует требованиям ГОСТ 5960. При этом ДБЭАз обеспечивает лучшую

морозостойкость полимерному материалу – температура хрупкости снижается с минус 45 до минус 50 °С, что улучшает эксплуатационные характеристики ПВХ-пластиката в условиях низких температур. Полученные данные позволяют рекомендовать ДФЭА и ДБЭАз для использования в промышленном производстве ПВХ-пластиков.

Сравнение характеристик ПВХ-пластиков, полученных с фосфорсодержащими пластификаторами, доломитом и вермикулитом в качестве наполнителя, показывает, что вермикулит улучшает диэлектрические характеристики ПВХ-пластиката, снижает его горючесть и дымообразующую способность (Таблица 10).

Таблица 10 – Влияние наполнителей на свойства ПВХ-пластиков

Наименование показателя	Наполнитель			
	Доломит		Вермикулит	
	ТКФ	ФДКсФ	ТКФ	ФДКсФ
Прочность при разрыве, МПа	23,2	24,1	23,9	24,5
Относительное удлинение при разрыве, %	261	252	264	269
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$6 \cdot 10^{13}$	$6,5 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1,3 \cdot 10^{14}$
Плотность, г/см ³	1,3107	1,3115	1,3142	1,3448
Предел текучести расплава при $T = 190$ °С, $P = 10$ кгс, г/10 мин	7,0	7,5	6,6	6,9
Термостабильность при 185 °С, мин	65	72	77	84
Горючесть по КИ, %	29	31	31	33
Максимальная оптическая плотность дыма $D_{\text{макс}}$:				
– при горении	475	432	337	312
– при тлении	452	441	321	301

Заметное влияние вермикулита на снижение дымообразования при тлении и горении ПВХ-пластиката вероятно обусловлено образованием пенококса, способствующего теплоизоляции поверхности ПВХ-пластиката от обратного теплового потока, замедлению диффузии кислорода в конденсированную фазу и выхода горючих веществ в зону горения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности улучшения эксплуатационных характеристик ПВХ-пластиков с использованием природного силиката-вермикулита и ФДКсФ.

Синтезированные фосфатные пластификаторы БЭДФЭФ, ТФЭФ, ФДКсФ испытаны в рецептуре ПВХ-пластиката ППО 30-35 взамен промышленного образца изодecilдифенилфосфата (Таблица 11).

Установлено, что полученный ПВХ-пластикат по всем показателям соответствует требованиям нормативной документации. Новые фосфатные

пластификаторы улучшают характеристики пожаробезопасности ПВХ-пластиков – повышают значение КИ и снижают максимальную оптическую плотность дыма при тлении и горении.

Таблица 11 – Влияние фосфатных пластификаторов на показатели качества кабельного пластика марки ППО 30-35

Наименование показателей	Нормируемые значения	Фосфатный пластификатор			
		Серийный	БЭДФЭФ	ТФЭФ	ФДКсФ
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см, не менее	$5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^{12}$
Прочность при разрыве, МПа, не менее	11	14,0	14,3	13,6	13,9
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	250	271	278	266	259
Горючесть по КИ, %, не менее	35	35	36	36	36
Плотность, г/см ³ , не более	1,61	1,570	1,568	1,562	1,5592
Твердость по Шор А, усл.ед., не менее	86	87	86	87	86
Максимальная оптическая плотность дыма $D_{\text{макс}}$, не менее: при горении	200	182	168	153	160
при тлении	200	177	153	149	157
Кол-во галогенводородных кислот, мг/г, не более	140	55	53	53	56
Старение при $T=100$ °С, 7 сут: сохранение относит. удлинения, %	80	96	95	98	96
сохранение прочности, %	80	98	97	99	97
Температура хрупкости, °С, не выше	- 30	-30	-30	- 30	- 30
Потери в массе при 160 °С в течение 6 ч, %, не более	2	0,61	0,7	0,73	0,62
Термостабильность при $T = 200$ °С, мин	100	148	151	167	143
Предел текучести расплава при $T = 190$ °С $P = 10$ кгс, г/10 мин	не норм.	70,5	78,3	81,4	75,6

Полученные результаты показывают перспективность применения новых фосфатных пластификаторов при производстве ПВХ-материалов с пониженной пожароопасностью.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые бесфтالاتные пластификаторы – дифеноксиэтил-глутарат, дибутоксиэтилглутарат, бензилфеноксиэтиладипинат, дифеноксиэтиладипинат, дибутоксиэтиладипинат, дифеноксиэтилазелаинат, дибутоксиэтилазелаинат, дифеноксиэтилсебацинат, дибутоксиэтилсебацинат, бутоксиэтилдифеноксиэтилфосфат, трифеноксиэтилфосфат, фенилдиксиленилфосфат (патент РФ №2716691), исследованы их свойства и возможные области применения.
2. Определены кинетические параметры этерификации глутаровой, адипиновой, азелаиновой и себациновой кислот оксиэтилированными спиртами. Показано, что скорость реакции ниже, а энергия активации выше при этерификации дикарбоновых кислот феноксиэтанолом, в сравнении с бутоксиэтанолом. С увеличением молекулярной массы дикарбоновых кислот скорость реакции незначительно снижается.
3. Исследована совместимость и пластифицирующая эффективность экологически безопасных сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себациновой кислот и оксиэтилированных спиртов с поливинилхлоридом. Показано, что феноксиэфиры обладают лучшей растворяющей способностью по отношению к поливинилхлориду в сравнении с бутоксиэфирами исследуемых кислот. Данные с высокой степенью корреляции подтверждены экспериментальными значениями критической температуры растворения и расчетными параметрами растворимости Хансена. По эффективности пластифицирующего действия исследуемые пластификаторы располагаются в ряд:
ДФЭГ<ДФЭА<БФЭА<ДФЭАз<ДФЭС<ДОФ<ДБЭС<ДБЭАз<ДБЭА<ДБЭГ.
4. Показано, что феноксиэфиры дикарбоновых кислот повышают термостабильность, устойчивость к УФ-излучению и к изменению цвета при нагреве.
5. Установлено, что все полученные фосфатные пластификаторы повышают значение кислородного индекса и снижают максимальную оптическую плотность дыма при тлении и горении. Полученные результаты показывают перспективность применения новых фосфатных пластификаторов при производстве ПВХ-материалов пониженной пожароопасности (патент РФ №2805072).
6. Оценка эффективности применения дифеноксиэтиладипината (ДФЭА), дибутоксиэтилазелаината (ДБЭАз) в качестве пластификатора в рецептуре кабельного ПВХ-пластиката марки ИО 45-12 позволяет рекомендовать их при получении ПВХ-материалов, эксплуатируемых в условиях низких температур.
7. Показано, что использование фенилдиксиленилфосфата в сочетании с вермикулитом снижает горючесть и дымообразующую способность. Использование карбонатсодержащего наполнителя – муки из скорлупы яиц, подвергнутой специальной обработке, позволяет обеспечить экологическую безопасность материалов и расширить сырьевые ресурсы (патент РФ №2798168).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных аспирантом

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 23 научных трудах, в том числе:

5 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в базы данных *Web of Science* и *Scopus*:

1. Mazitova A.K., Aminova G.K., Zaripov I.I., Klyavlin M.S., Vikhareva I.N. Obtaining environmentally friendly cable PVC composites // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science : Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East (AFE 2021) 20-21 June 2021, Ussurijsk, Russian Federation.– 2021.– Vol. 937.– 8 p.

2. 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.

3. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Мазитова К.А. Шевелев И.Н., Мазитова А.К. Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции // Нанотехнологии в строительстве.– 2022.– Т.14, №3.– С.205-210.

4. 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.

5. Мазитова А.К., Зарипов И.И., Аминова Г.К. Минеральные наполнители для полимерных нанокомпозитов // SOCAR Proceedings (Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР).– 2023.– №1.– С.157-166.

3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

6. Вихарева И.Н., Зарипов И.И., Буйлова Е.А., Ахметов И.Р., Мазитова А.К. Разработка рецептуры ПВХ-композиций с улучшенными свойствами // Башкирский химический журнал.– 2020.– Т.27, №1.– С.44-47.

7. Мазитова А.К., Зарипов И.И., Аминова Г.К. Исследование термоокислительной стабильности сложных эфиров дикарбоновых кислот // Башкирский химический журнал.– 2024.– Т.31, №1.– С.57-61.

8. Мазитова А.К., Зарипов И.И., Мухамадияров А.В., Аминова Г.К. Оценка степени совместимости поливинилхлорида и сложных эфиров дикарбоновых кислот // Бутлеровские сообщения.– 2024.– Т.77, №3.– С.48-51.

получено 3 патента РФ

9. Патент РФ 2716691, МПК⁵¹ C08L 27/00 (2006.01). Пластификатор для композиций на основе поливинилхлорида / Мазитова А.К., Аминова Г.К., Вихарева И.Н., Сухарева И.А., Зарипов И.И., Ахметов И.Р. // Опубл. 13.03.2020, Бюл. №8.– 15 с.

10. Патент РФ 2798168, МПК⁵¹ C09C 1/2, C08K 3/26, C09C 3/04, B01J 19/10 (2006.01). Способ получения карбонатсодержащего наполнителя для

композиционных материалов и резиновых смесей / Вихарева И.Н., Мазитова А.К., Зарипов И.И. // Оpubл. 16.06.2023, Бюл №17.– 6 с.

11. Патент РФ 2805072, МПК³¹ C07F 9/12, C09K 21/12 (2006.01). Фосфатный пластификатор для поливинилхлорида / Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Аминова Г.К., Зарипов И.И. // Оpubл. 11.10.2023, Бюл. №29.– 5 с.

12 работ в материалах международных и всероссийских конференций:

12. Разработка новых адипинатных пластификаторов / Вихарева И.Н., Зарипов И.И., Рольник Л.З., Мазитова А.К. // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы международной научно-технической конференции.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019.– Вып. 13.– С.81-83.

13. Вихарева И.Н., Зарипов И.И., Мазитова А.К. Пластификатор на основе нефтехимического сырья // Проблемы строительного комплекса России: материалы XXV Всероссийской научно-технической конференции.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.– С.384-386.

14. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Мазитова А.К., Лазин С.Д. Новый антипирен для ПВХ-композиции // Проблемы строительного комплекса России: материалы XXV Всероссийской научно-технической конференции.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.– С.387-388.

15. Зарипов И.И., Асатрян Г.Р., Вихарева И.Н., Мазитова А.К. Исследование влияния новых фосфорсодержащих антипиренов на снижение горючести ПВХ-пластиков // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы Международной научно-техн. конф., посвящ. памяти В. Х. Хамаева.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.– Вып. 14.– С.144-147.

16. Зарипов И.И., Альмухаметов Т.Р., Буйлова Е.А., Аминова Г.К. Разработка математической модели прогнозирования эффективности фосфорсодержащих антипиренов // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы Международной научно-технической конференции, посвященной памяти В.Х. Хамаева.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.– Вып. 14.– С.148-151.

17. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Овод М.В., Мазитова А.К. История применения антипиренов // Проблемы строительного комплекса России: материалы XXVI Всероссийской научно-технической конференции.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022.– С.69-70.

18. Зарипов И.И., Овод М.В., Павлов И.Н., Асатрян Г.Р., Альмухаметов Т.Р. Мировые тенденции использования антипиренов // Проблемы строительного комплекса России: материалы XXVI Всероссийской научно-технической конференции.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022.– С.71-72.

19. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Овод М.В., Мазитова А.К. Добавки, понижающие горючесть поливинилхлоридных композиций // Проблемы строительного комплекса России: материалы XXVI Всероссийской научно-технической конференции.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022.– С.320-323.

20. Зайнуллина Р.Р., Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Аминова Г.К. Антипирены для поливинилхлоридных композиций // Актуальные проблемы науки и техники-2022: материалы XV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022.– Т.1.– С.202-204.

21. Зарипов И.И., Абдрахманова Л.К., Недосеко И.В., Яковлева А.Ф., Тайлакова Е.А. ПВХ-материалы – как многокомпонентные системы // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы Международной научно-технической конференции, посвященной памяти В.Х. Хамаева.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022.– Вып. 15.– С.161-162.

22. Зарипов И.И., Мазитова А.К., Muxhanov A.B., Kananchuk I.U., Давлетшин Э.Г. Получение дифеноксидиэтилдипината и исследование его физико-химических свойств // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы Международной научно-технической конференции, посвященной памяти В.Х. Хамаева.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022.– Вып. 15.– С.162-165.

23. Зарипов И.И., Удинский А.И. Разработка рецептуры негорючего ПВХ-пластиката // Актуальные проблемы науки и техники-2023: материалы XVI Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2023.– Т.1.– С.64-65.