

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи

**ЗАРИПОВ ИЛЬНАЗ ИЛЬГИЗОВИЧ**



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

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук,  
профессор  
Мазитова Алия Карамовна

Уфа-2024

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	5
<b>ГЛАВА 1 ПОЛИВИНИЛХЛОРИД И ЭЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ</b>	10
1.1 Значение поливинилхлорида как материала	10
1.2 Модификация поливинилхлорида	10
1.3 Классификация пластификаторов	13
1.4 Механизмы пластификации	19
1.4.1 Механизмы пластификации поливинилхлорида	19
1.4.2 Молекулярный механизм пластификации	20
1.4.3 Межструктурный механизм пластификации	22
1.5 Современные теории механизмов пластификации полимеров	23
1.6 Экологические аспекты применения пластификаторов для поливинилхлорида	24
1.7 Исходное сырье для получения пластификаторов	26
1.8 Способы получения сложноэфирных пластификаторов	27
Выводы по главе 1	33
<b>ГЛАВА 2 МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b>	34
2.1 Характеристика исходных реагентов	34
2.2 Методы синтеза добавок	36
2.2.1 Оксигэтирование спиртов	36
2.2.2 Этерификация сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксигэтированных спиртов	37
2.2.3 Этерификация сложных эфиров фосфорной кислоты и оксигэтированных спиртов	37
2.2.4 Кинетические исследования реакции этерификации	38
2.3 Методы анализа пластификаторов поливинилхлорида	38
2.4 Методика приготовления образцов ПВХ-композиций	39

2.5 Методы испытаний технологических и эксплуатационных характеристик ПВХ-композиций	40
Выводы по главе 2	41
<b>ГЛАВА 3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ</b>	<b>42</b>
3.1 Синтез и исследование свойств сложных эфиров двухосновных кислот и оксиэтилированных спиртов	43
3.1.1 Синтез эфиров оксиэтилированных спиртов и глутаровой кислоты	45
3.1.2 Синтез эфиров оксиэтилированных спиртов и азелаиновой кислоты	49
3.1.3 Синтез эфиров оксиэтилированных спиртов и себаценовой кислоты	52
3.1.4 Синтез эфиров оксиэтилированных спиртов и адипиновой кислоты	55
3.1.5 Определение кинетических параметров этерификации дикарбоновых кислот оксиэтилированными спиртами	56
3.2 Исследование совместимости сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиэтилированных спиртов с поливинилхлоридом и оценка их влияния на свойства ПВХ-пластиков	63
3.2.1 Расчет параметров растворимости сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиэтилированных спиртов	64
3.2.2 Определение совместимости и пластифицирующей эффективности сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиэтилированных спиртов	677
3.2.3 Исследование влияния сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиэтилированных спиртов на УФ-стойкость и термостабильность ПВХ-материалов	80
3.3 Добавки для огнестойких ПВХ-пластиков	83
3.4 Синтез и исследование фосфатных пластификаторов	84
3.4.1 Синтез фосфорсодержащих эфиров оксиэтилированных спиртов	84
3.4.2 Синтез и исследование фосфата ароматического спирта	87
Выводы по главе 3	96

<b>ГЛАВА 4 ИСПЫТАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ В РЕЦЕПТУРАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ</b>	977
4.1 Исследование влияния синтезированных пластификаторов и наполнителей на свойства ПВХ-пластиков	977
4.1.1 Получение карбонатсодержащего наполнителя и изучение влияния его на свойства ПВХ-материалов и резиновых смесей	98
4.1.2 Исследование влияния вермикулита и фосфатного пластификатора на характеристики пожаробезопасности ПВХ-пластиков	104
4.2 Испытания синтезированных пластификаторов в некоторых промышленных рецептурах ПВХ-пластиков	108
4.2.1 Испытания пластификаторов дифеноксидиэтилдипината, дибутоксидиэтилдипината в рецептуре ПВХ-пластика марки ИО 45-12	108
4.2.2 Испытания новых фосфатных пластификаторов в рецептуре кабельного пластика пониженной пожароопасности марки ППО 30-35	110
Выводы по главе 4	112
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	113
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	115
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b>	127

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **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, себадиновой 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 пластиков.

## **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 фенилдиоксифосфата 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.

## **ГЛАВА 1 ПОЛИВИНИЛХЛОРИД И ЭЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

### **1.1 Значение поливинилхлорида как материала**

Поливинилхлорид (ПВХ) занимает одно из ведущих мест среди полимерных продуктов, выпускаемых мировой промышленностью. Соотношение цена–свойства, легкая перерабатываемость и широкие возможности варьирования эксплуатационными характеристиками материалов и изделий позволяет использовать ПВХ практически повсеместно: в строительстве, сельском хозяйстве, быту, при изготовлении электротехнических изделий, упаковки и т. д. ПВХ используется в виде труб, оконных рам, дверей, изоляции кабелей и различных изделий, что подчеркивает его универсальность в различных областях. Он также находит широкое применение в медицине, где используется для изготовления контейнеров для хранения и переливания крови, кислородных подушек, грелок, хирургических перчаток и других изделий. Материалы на основе этого полимера могут служить более 30 лет без дополнительных мероприятий по увеличению их долговечности и устойчивости к окружающей среде.

Поливинилхлорид служит отличным сырьем для производства искусственных кож, пленок, изоляционных материалов и других продуктов, подчеркивая его многостороннюю применимость и значительный вклад в различные отрасли промышленности [1, 2].

### **1.2 Модификация поливинилхлорида**

Поливинилхлорид менее устойчив к тепловому воздействию по сравнению с полиэтиленом и полистиролом, так как начинает разлагаться при температуре 170–180 °С и характеризуется высокой вязкостью расплавов в процессе последующей обработки, что существенно ограничивает возможность его обработки. Для преодоления вышеупомянутых ограничений процесс переработки ПВХ

осуществляется путем введения разнообразных химических компонентов. Внесение различных добавок (Таблица 1.1) предоставляет возможность целенаправленного изменения технологических и эксплуатационных характеристик данного полимера. Этот процесс в конечном итоге обеспечивает получение изделий с заранее определенными свойствами [3-6].

Таблица 1.1 – Основные добавки

№	Добавки	Выполняемые функции
1	Добавки, улучшающие условия переработки	Стабилизаторы для повышения стойкости в процессе переработки
		Смазки
		Добавки для повышения текучести
2	Добавки, модифицирующие механические свойства	Пластификаторы
		Армирующие наполнители
		Добавки, повышающие ударную вязкость
3	Добавки, снижающие стоимость материала	Дисперсные наполнители
		Жидкие и твердые разбавители
4	Модификаторы поверхностных свойств	Антистатика
		Антифрикционные добавки
		Добавки для уменьшения износа
		Добавки для предотвращения слипания
5	Модификаторы оптических свойств	Пигменты и красители
		Структурообразователи
6	Добавки, повышающие стойкость к старению	Антиоксиданты
		Стабилизаторы против действия ультрафиолетового излучения
		Фунгициды

Решение относительно типа и объема добавок принимается с учетом параметров обработки полимерной композиции и желаемого набора характеристик полимерных материалов, соответствующего предназначению в конкретной области применения (Рисунок 1.1) [7-10].

В гибких ПВХ-компаундах основной используемой добавкой является пластификатор, поскольку ПВХ-смола от природы жесткая из-за высокой температуры стеклования. Использование пластификаторов в ПВХ необходимо для того, чтобы иметь возможность изменять определенные свойства смолы и, таким образом, получать материал, который может быть применен в эластичных изделиях [11].

Среди известных в настоящее время более 300 пластификаторов различных видов около 50 находят промышленное применение. Следует отметить, что около 90% пластификаторов относится к группе сложнэфирных соединений [12].



Рисунок 1.1 – Распределение использования добавок к полимерам в зависимости от объема и назначения, %

Пластификаторы обычно добавляют в поливинилхлорид и другие хрупкие полимеры для улучшения их гибкости и технологических свойств. Обычно это небольшие органические молекулы, которые смешиваются с полимерами для снижения температуры их стеклования ( $T_g$ ), тем самым делая их более пластичными. Пластификаторы также играют решающую роль в улучшении условий переработки полимеров, таких как ПВХ, позволяя смешивать смолы и перерабатывать их при более низких температурах без разрушения. Примерно 95% из 6,4 миллионов тонн пластификатора, ежегодно потребляемых во всем мире,

используются для пластификации ПВХ, и из них наиболее часто используются фталатные пластификаторы, на долю которых приходится 87% мирового рынка пластификаторов [13].

### 1.3 Классификация пластификаторов

Поливинилхлорид обладает рядом характеристик, включая высокую температуру стеклования, обширный диапазон температур для пластической деформации, низкую эластичность, подверженность растрескиванию в процессе хранения и эксплуатации, а также ограниченную морозостойкость. Эти особенности являются мотивацией для проведения модификации ПВХ с целью воздействия на его свойства в желаемом направлении [14]. Ключевым методом модификации ПВХ является пластификация с использованием низкомолекулярных веществ. Этот процесс не только преодолевает перечисленные недостатки, но и придает материалу новые технические характеристики.

Пластификаторы выполняют несколько ключевых функций, оказывая влияние на различные свойства материалов:

- увеличение эластичности материалов: пластификаторы придают материалам гибкость;
- снижение температуры стеклования: пластификаторы помогают снизить температуру, при которой материал становится хрупким;
- воздействие на уровень плотности упаковки, свободный объем и молекулярную подвижность цепи: пластификаторы оказывают воздействие на плотность материала, его объем и подвижность молекулярных цепей;
- кристаллизация цепи и температура плавления и гелеобразования: пластификаторы могут влиять на процессы кристаллизации, а также температуры плавления и образования геля;

- время поглощения пластификатора и термическое разложение: пластификаторы воздействуют на скорость поглощения, а также термическую стабильность материала;
- обесцвечивание ПВХ и атмосферостойкость изделий: Пластификаторы могут влиять на цвет материала и его устойчивость к воздействию атмосферы;
- использование реактивных пластификаторов может способствовать улучшению устойчивости к ползучести при повышенных температурах;
- устойчивость к химическим веществам и маслам может быть повышена благодаря применению пластификаторов, которые способны придавать материалу стойкость к воздействию химических соединений и масел;
- продукт может подвергаться усадке из-за потери пластификатора, поскольку пластификаторы оказывают влияние на этот процесс в результате своей утраты;
- пластификаторы могут оказывать влияние на скорость процесса вспенивания и микроклеточную структуру в случае пеноматериалов;
- применение пластификаторов может оказывать влияние на водо- и звукопоглощаемость материалов;
- пластификаторы могут воздействовать на концентрацию ионов, прозрачность и оптические свойства материала;
- совместимость с другими полимерами и реологические характеристики пластизолой и расплавов: пластификаторы могут влиять на совместимость с другими полимерами и реологические свойства пластизолой и расплавов;
- влияние на здоровье: важно учитывать возможные воздействия пластификаторов на здоровье человека;
- улучшение вязкоупругих свойств и ударопрочности материалов: пластификаторы могут улучшать вязкоупругие свойства и устойчивость к ударам материала [15].

Из года в год расширение областей применения ПВХ-материалов и изменение условий их эксплуатации повышает требования к их физико-

механическим характеристикам, которые невозможно решить без целенаправленного создания эффективных пластификаторов [16]. Эффективность пластификатора определяется несколькими ключевыми характеристиками:

- равномерное распределение в структуре ПВХ материала: эффективный пластификатор должен равномерно распределяться в материале из ПВХ, чтобы обеспечить однородные свойства по всей структуре;
- отсутствие миграции: пластификатор должен быть стабильным и не проявлять миграцию, то есть не перемещаться из материала, что может негативно сказаться на его характеристиках и привести к проблемам в эксплуатации;
- отсутствие испарения: эффективный пластификатор не должен испаряться, что обеспечивает долговечность и стабильность свойств материала на протяжении времени эксплуатации.

Эти критерии играют ключевую роль в развитии индустрии ПВХ, поскольку они напрямую влияют на качество и долговечность материалов, а также их применимость в различных областях. Способность создавать эффективные пластификаторы становится фактором, определяющим успех в совершенствовании производства и применения ПВХ.

В зависимости от характера и термодинамической совместимости с полимером, пластификаторы условно подразделяются на две категории: неограниченно совместимые и ограниченно совместимые, проявляя различные уровни растворимости [17]. В соответствии с характером воздействия на поливинилхлорид, пластификаторы данного полимера подразделяются на три основные группы: общего назначения, функциональные и специальные. Пластификаторы общего назначения призваны обеспечивать необходимую гибкость ПВХ с оптимальным соотношением свойств при низкой стоимости. Функциональные пластификаторы, в свою очередь, придают ПВХ вторичные функциональные свойства, хотя их применение сопряжено с более высокими затратами. Специальные пластификаторы, напротив, предоставляют возможность формирования ПВХ с особыми характеристиками, при этом их стоимость заметно превышает стоимость функциональных веществ [15].

Среди многочисленных сложных эфиров наибольшее распространение получили эфиры фталевой (фталаты), себациновой (себацинаты), адипиновой (адипинаты) и фосфорной (фосфаты) кислот, составляющие 85% общего объема производства всех пластификаторов.

Для различных применений необходимо учитывать характеристики пластификаторов, включая их физические, химические и токсикологические свойства. Фталаты, исключительно важные для глобального производства пластмасс и каучука, составляют более 80% всех пластификаторов ПВХ, а диоктилфталат (ДОФ) вносит свой вклад не менее чем в 60% этого объема благодаря своим выдающимся эксплуатационным характеристикам и низкой стоимости. Сложные эфиры, характеризующиеся различной молярной массой, успешно используются в течение более 50 лет благодаря своим выдающимся свойствам и эффективности [8, 18].

Фталатные пластификаторы, такие как диоктилфталат (ДОФ), диоктилтерефталат (ДОТФ), диизонилфталат (ДИНФ) и диизодецилфталат (ДИДФ), являются основными представителями, обладающими различными свойствами и применяющимися в различных областях. Эти пластификаторы обеспечивают стабильность, износоустойчивость, морозостойкость, низкую летучесть и высокие электроизолирующие качества в зависимости от своей молекулярной структуры и функциональных характеристик [36].

Тримелитаты, представляющие собой эфиры на основе ангидрида тримеллитовой кислоты, используются в качестве первичных пластификаторов для ПВХ материалов, предназначенных для эксплуатации при повышенных температурах или в условиях, требующих выдающейся стойкости к воздействию водных экстрагентов.

Алифатические диэфиры, представляющие собой низкотемпературные пластификаторы, получают из различных линейных двухосновных кислот и спиртов, обеспечивая при этом соотношение неполярной части к полярной для совместимости с ПВХ и придания низкотемпературных свойств.

Полимерные пластификаторы, представляющие собой сложные полиэфиры с молекулярной массой в пределах от 1000 до 8000, формируются путем реакции диола с дикарбоновой кислотой. В отличие от их мономерных аналогов, полимерные пластификаторы характеризуются структурой, содержащей повторяющиеся звенья, и более высокой молекулярной массой.

Пластификаторы полимеров характеризуются низкой склонностью к миграции и высокой устойчивостью к экстрагированию маслами. Вязкость данных пластификаторов увеличивается пропорционально повышению их молекулярной массы, однако при этом уменьшается совместимость с поливинилхлоридом. Эпоксидные пластификаторы, в свою очередь, являются пластификаторами стабилизирующего действия, улучшая термическую и УФ-стабильность ПВХ. Они подвергаются химическому прививанию к полимеру ПВХ в местах лабильных хлоридов в присутствии стабилизаторов на основе смешанных металлов. Эпоксидные пластификаторы применяются в двух основных видах: эпоксицированных маслах и эпоксицированных сложных моноэфирах жирных кислот, а также в октилэпокситаллатах.

Эпоксицированные масла, такие как соевое (ESO) и льняное (ELSO), обладают молекулярной массой примерно 1000 и обладают свойствами слаболетучих пластификаторов. Научные исследования направлены на использование эпоксицированных масел в качестве нетоксичных пластификаторов ПВХ с целью производства медицинских изделий, товаров для детей и пищевых упаковок. Октилэпокситаллат (ОЭТ), с ограниченной совместимостью с ПВХ, добавляется в количестве менее 10%.

Хлорпарафины, представляющие собой сложные смеси полихлорированных *n*-алканов, применяющиеся с эфирами таких кислот, как фталевая, адипиновая, себациновая или их смеси являются вторичными пластификаторами для снижения стоимости и повышения огнестойкости материала. Хлорпарафины могут улучшить ударопрочность изделий и обладают низкой токсичностью.

Для пластификации поливинилхлорида применяются также сложные эфиры бензойной кислоты и алифатических спиртов и гликолей и их смеси. Их

повышенные сольватирующие свойства способствуют снижению температур желатинизации и сплавления частиц ПВХ, что улучшает производственные процессы и характеристики пластизоля, такие как повышенная вязкость и снижение относительной температуры плавления.

Дибензоаты, такие как пропиленгликольдибензоат, дипропиленгликольдибензоат и смеси диэтиленгликольдибензоат /дипропиленгликольдибензоат, применяются для пластификации ПВХ в различных областях, таких как производство эластичных напольных покрытий, искусственной кожи, пластизольных красок, пластизольных герметиков для автомобилей и других [19].

Адипинаты, себацинаты, азелаинаты, акрилаты, метакрилаты, малеаты и другие эфиры дикарбоновых кислот используются в качестве альтернативных экологически безопасных пластификаторов для замены фталатов, таких как диоктилфталат [20].

Фосфорсодержащие пластификаторы, в частности, эти пластификаторы обеспечивают выдающуюся огнестойкость, высокую устойчивость к бактериальному воздействию и отличную совместимость с поливинилхлоридом. Однако, они могут не обеспечивать необходимую морозостойкость полимерному материалу. Пластификаторы, содержащие фосфор, широко используются в составе поливинилхлоридных композиций, применяемых для изоляции силовых электрических кабелей, осветительных устройств в автомобильной, радиотехнической и других отраслях промышленности. Кроме того, они находят применение в производстве декоративных, отделочных, облицовочных, потолочных и напольных покрытий [21, 22].

Примером фосфорсодержащего пластификатора является дифенил-2-этилгексилфосфат, который представляет собой популярный пластификатор алкиларильного типа. Токсичность этого соединения изучена подробно, и оно считается не ядовитым, не зарегистрированы случаи производственного отравления. В США его применяют даже в производстве полимерных изделий, предназначенных для упаковки пищевых товаров [23, 24].

Трибутилортофосфат представляет собой специфический пластификатор, содержащий фосфор, с характерной низкой летучестью [25]. Также отсутствуют данные по проявлению токсичности при длительном воздействии на рабочих на предприятиях по производству данного вещества. Впрочем, следует отметить, что контакт с кожей может вызвать ее раздражение. Поэтому этот пластификатор не применяется в производстве материалов, предназначенных для упаковки пищевых продуктов и медицинских препаратов [26, 27].

## 1.4 Механизмы пластификации

### *1.4.1 Механизмы пластификации поливинилхлорида*

В гибком ПВХ взаимодействие между полимером и пластификатором играет ключевую роль в определении различных характеристик системы. Существует два основных механизма пластификации: молекулярный и надмолекулярный (структурный). Молекулярный механизм предполагает тесное взаимодействие молекулы пластификаторов с макромолекулами аморфной частью полимера при комнатной температуре, что приводит к реализации пластификации на молекулярном уровне. При этом возникает высокое термодинамическое взаимодействие между пластификатором и полимером, что приводит к равномерному распределению молекул пластификатора между макромолекулами полимера. Этот процесс сопровождается увеличением энтропии системы [28, 29].

Пластификация, осуществляемая посредством надмолекулярного (структурного) механизма, проявляется через распределение пластификатора между надмолекулярными образованиями или структурами полимера. Этот механизм проявляется, когда пластификатор не вступает в химическое взаимодействие с полимером и распределяется на структурном уровне. В результате уменьшается свободная поверхностная энергия, и пластификатор может равномерно заполнять микропустоты, что приводит к упорядоченному распределению его по межграницной области структур полимера [30].

При внесении пластификаторов в полимер изменение изобарно-изотермического потенциала системы предопределяет распределение данных соединений. Процесс молекулярной пластификации сопровождается повышением энтропии системы, в то время как при надмолекулярной пластификации отмечается уменьшение свободной поверхностной энергии.

Избыток пластификатора может привести к образованию в полимере его крупных капель, что способно вызвать выпотевание пластификатора из полимерной матрицы. В таких случаях наблюдается резкое увеличение подвижности молекул пластификатора, что может привести к достижению системой уровней подвижности, характерных для чистого пластификатора [31].

#### *1.4.2 Молекулярный механизм пластификации*

Впервые молекулярный механизм пластификации был предложен и теоретически подтвержден Журковым [32]. Автор утверждал, что при введении пластификаторов в полимер ослабляет взаимодействие между макромолекулами, что приводит к снижению температуры стеклования. Снижение температуры стеклования полимера пропорционально числу молекул пластификатора, не зависимо от формы и размеров молекул, т. е.:

$$\Delta T_c = K \frac{C}{M} = Kn, \quad (1.1)$$

где  $\Delta T_c$  – снижение температуры стеклования;

$C$  – концентрация пластификатора;

$K$  – коэффициент, не зависящий от природы пластификатора;

$n$  – число сорбированных молекул.

Прямо пропорциональная зависимость между понижением температуры стеклования и числом молей пластификатора, введенного в полимер («правило Журкова» или правило мольных концентраций), достаточно строго соблюдается лишь для полярных низкомолекулярных веществ при сравнительно низкой их

концентрации в полимере. Усложнение строения молекул пластификатора и увеличение их количества в полимерной композиции приводит к изменению  $\Delta T_c$  полимера при одной и той же мольной концентрации пластификатора.

В том случае, если пластификатор и полимер являются неполярными или слабополярными, то правило Журкова не соблюдается, и тогда молекулярный механизм пластификации объясняется по правилу Каргина-Малинского [30, 33]. В этом случае теорию пластификации объясняют не ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимере, а геометрическим эффектом уменьшения пространственных затруднений перемещения сегментов макромолекул под воздействием молекул пластификаторов, имеющих различные объемы. Это правило выражается следующим соотношением:

$$\Delta T_c = K\varphi, \quad (1.2)$$

где  $\varphi$  – объемная доля пластификатора в смеси.

Следует отметить, что правило Каргина-Малинского справедливо только при низких концентрациях пластификатора [34].

Правило Каргина-Малинского основывается на представлениях о так называемом свободном объеме жидкости. Под термином «свободный объем», подразумевают пустые пространства, имеющиеся между молекулами. Свободный объем  $V_f$  жидкости рассчитывают как разность между их удельным объемом  $V_{уд}$  при данной температуре и объемом при абсолютном нуле  $V_0$ , который может быть получен экстраполяцией прямой  $V_{уд} = f(T)$ :

$$V_f = V_{уд} - V_0 . \quad (1.3)$$

Введение пластификатора в полимер обычно сопровождается увеличением общего объема системы, так как при температуре стеклования ( $T_c$ ) полимерные структуры, как правило, обладают практически однородными значениями относительного свободного объема. Относительный свободный объем

представляет собой отношение свободного объема к удельному объему при определенной температуре. Таким образом, свободный объем раствора в системе представляет собой агрегированное значение свободных объемов компонентов, включая полимер и пластификатор [35, 36].

Оба правила (правило равных мольных долей и правило равных объемов) соблюдаются в тех случаях, когда в пределах данных концентраций и температур наблюдается полная совместимость пластификатора и полимера, т.е. при молекулярном механизме пластификации.

Таким образом, введение пластификатора приводит к изменению внутренней структуры полимера, увеличивая расстояние между макромолекулами и создавая дополнительные пустоты или свободный объем. Это может снижать температуру стеклования полимера и улучшать его гибкость, делая материал более поддающимся деформации при низких температурах.

#### *1.4.3 Межструктурный механизм пластификации*

Применение пластификаторов, несовместимых с полимером, с целью модификации свойств полимеров является действительной практикой, обладающей обоснованными механизмами воздействия. Исходно предполагалось, что несовместимые пластификаторы увеличивают пористость упаковки макромолекул, что в результате приводит к пластификации полимеров [37]. Однако последующие исследования, включая работы Козлова и его коллег, предложили альтернативный механизм [38, 39].

Согласно предложенному механизму Козлова, несовместимый пластификатор взаимодействует исключительно с молекулами, расположенными на поверхности вторичных структурных элементов. Это взаимодействие инициирует начальное разрушение крупных надмолекулярных структур, увеличивая тепловую подвижность этих элементов. Важно отметить, что температура стеклования полимера в результате этого воздействия не претерпевает снижений. Предложенный механизм подчеркивает, что даже

небольшие количества несовместимого пластификатора могут вызвать разрушение вторичных структур полимера.

Поддерживая упомянутую концепцию, точка зрения Тагера и его научных коллег подчеркивает, что подвижность формирующихся структурных элементов обусловлена внешним трением [40, 41]. Применение принципов, аналогичных законам граничной смазки трущихся поверхностей, считается релевантным при рассмотрении межструктурной пластификации. Важно, что представления о доменной модели, введенные недавно, вероятно, не изменяют утвержденное общественное понимание механизма структурной пластификации полимеров.

### **1.5 Современные теории механизмов пластификации полимеров**

Существуют три фундаментальные теории, которые объясняют изменения полимера в ходе пластификации [14, 42, 43]:

– теория «смазки»: согласно этой теории, пластификатор уменьшает межмолекулярные силы внутри полимера, облегчая перемещение макромолекул и снижая температуру стеклования  $T_g$ . В результате повышается гибкость полимерных цепей, снижается твердость и увеличивается относительное удлинение;

– теория «геля»: согласно этой теории, пластифицированный полимер представляет собой специфическую систему, где агрегатное состояние находится между жидким и твердым в виде пространственной «сетки». Эта сетка формирует слабые вторичные связи, возникающие при взаимодействии полимера и пластификатора, которые легко разрушаются под воздействием внешней нагрузки, позволяя полимеру изгибаться, растягиваться или сжиматься;

– теория «свободного объема»: пластификатор увеличивает свободный объем внутри полимера, что облегчает перемещение полимерных цепей.

Все три теории основаны на взаимодействии молекул пластификатора на молекулярном и надмолекулярном уровнях, которое с термодинамической точки зрения определяется совместимостью между полимером и пластификатором.

Количественным показателем этого является снижение температуры стеклования полимера  $T_g$ , которая в значительной степени определяется химическим составом, структурой молекулы и количеством пластификатора.

В случае поливинилхлорида вышеупомянутые активные центры проявляются в виде диполей в полимерной цепи. Механизм взаимодействия диполей подробно рассмотрен в литературном обзоре [44]. Предложены два основных типа воздействия пластификаторов: шарнирный и сетчатый. В первом случае добавки являются легко поляризуемыми ароматическими соединениями, в то время как сетчатые пластификаторы обладают полярными алифатическими эфирами.

Альтернативное и, согласно последним исследованиям, более вероятное предположение относительно активных центров в ПВХ состоит в том, что поперечные сшивки фактически представляют собой области упорядоченной структуры или кристаллических образований в полимере.

## **1.6 Экологические аспекты применения пластификаторов для поливинилхлорида**

Поливинилхлорид является одним из полимеров, который чаще всего подвергается пластификации. Используемые пластификаторы – сложные эфиры ароматических или алифатических кислот с линейными или разветвленными алифатическими спиртами с умеренной длиной цепи. Большинство пластификаторов вводятся в полимерную матрицу путем механического смешивания и химически не связаны с полимером, что позволяет им со временем выщелачиваться из смеси. Это приводит к воздействию пластификаторов на человека и, в конечном счете, к их попаданию в окружающую среду. Примечательно, что из-за большого количества ежегодно используемых фталатов в настоящее время они считаются повсеместными загрязнителями во всем мире. Фталаты (сложные эфиры фталатной кислоты с жирными спиртами) имеют самую широкую область применения среди сложных эфиров ароматических кислот. Они характеризуются отличной совместимостью с рядом полимеров, их относительно

легко импортировать в составе композиций, но они также токсичны для здоровья человека [45-49]. Именно поэтому их применение в производстве упаковки для пищевых продуктов и детских игрушек в пределах Европейского союза ограничено [50].

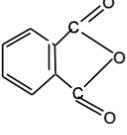
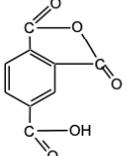
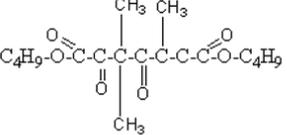
В настоящее время растет интерес к пластификаторам с низким воздействием на окружающую среду. Пластификаторы на биологической основе привлекательны для окружающей среды еще и потому, что они добываются из возобновляемых источников. К таким ресурсам относятся подсолнечное масло, масло касторового масла и льняное масло, и это лишь некоторые из них. Пластификаторы на биологической основе могут быть полезны для применений, которые особенно чувствительны к миграции и последующей токсичности, таких как производство проводов и кабелей, упаковка пищевых продуктов и детские игрушки [51].

Соединение ди(изононил)циклогексан-1,2-дикарбоксилат было введено под торговым названием Hexamoll® DINCH® (BASF), далее именуемый DINCH, как более безопасная альтернатива фталатам. Другие альтернативные пластификаторы, представленные на рынке, включают ди(2-этилгексил)терефталат (DEHT), производимый Eastman Chemical Company под названием Eastman 168, пластификатор на биологической основе DowEcolibrium и пластификаторы на основе возобновляемых эфиров Hallstar. Совсем недавно наша группа предложила несколько семейств диэфирных соединений в качестве замены фталатов из-за их сходства по структуре с фталатными пластификаторами, а также из-за их более высоких скоростей биodeградации, более низких профилей токсичности (в случае сукцинатов и дибензоатов) и сопоставимых свойств пластификатора [52-57].

## 1.7 Исходное сырье для получения пластификаторов

Одним из достоинств пластификаторов является их получение из доступного нефтехимического сырья (Таблица 1.2) [58].

Таблица 1.2 – Сырье для производства пластификаторов

№	Марка	Химическое наименование	Химическая формула
1	ФА	Фталевый ангидрид	
2	АК	Адипиновая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH} \end{array}$
3	СК	Себацಿನовая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH} \end{array}$
4	ТМА	Тримеллитовый ангидрид	
5	2-ЭГ	2-этилгексанол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH-CH}_2\text{OH} \end{array}$
6	ИДА	Изодециловый спирт	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$
7	ТДА	Тридециловый спирт	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$
8	ИНА	Изонониловый спирт	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$
9	ТХИБ	2,2,4 триметил-1,3-пентандион-диизобутират	

В Таблице 1.3 представлена связь ключевых рабочих характеристик с химическими типами пластификаторов, используемых в полимерных материалах [7].

Таблица 1.3 – Типы пластификаторов и их функции

Класс	Общее назначение	Функциональные пластификаторы			Специальные пластификаторы		
		Сильный растворитель	Низкотемпературный	Слабо летучий	Слабо диффузионный	Стабильность	Огнестойкость
Фталаты	X	V	V	V	V		V
Тримеллитаты			V	X	V		
Алифатические двухосновные сложные эфиры			X				
Сложные полиэфиры				X	X		
Эпоксиды			V	V		X	
Фосфаты		V	V				X
Экстендеры	X						
Разные		X		X	X		

*X – основная функция; V – вспомогательная функция.*

Подбор пластификатора основан на рабочих характеристиках, придаваемых полимеру или эластомеру, а не на химических или физических свойствах [30].

### 1.8 Способы получения сложноэфирных пластификаторов

Сложные эфиры получают в промышленности следующими методами:

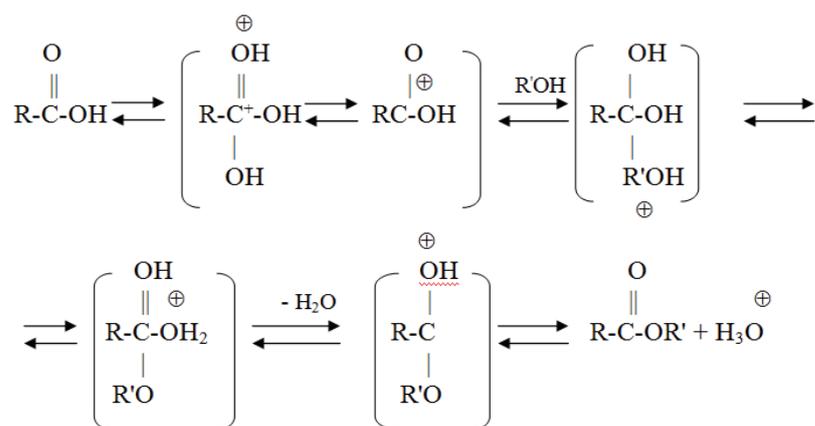
- взаимодействие карбоновых кислот их ангидридов и хлорангидридов в присутствии катализаторов всех типов кислых, щелочных и амфотерных;
- перэтерификация эфиров гидроксилсодержащими соединениями преимущественно в присутствии амфотерных катализаторов;
- взаимодействие дикарбоновых кислот (или ангидридов) и гликолей;
- прямая этерификация ортофосфорной кислоты окисоединениями в присутствии катализаторов.

Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами протекает во времени:



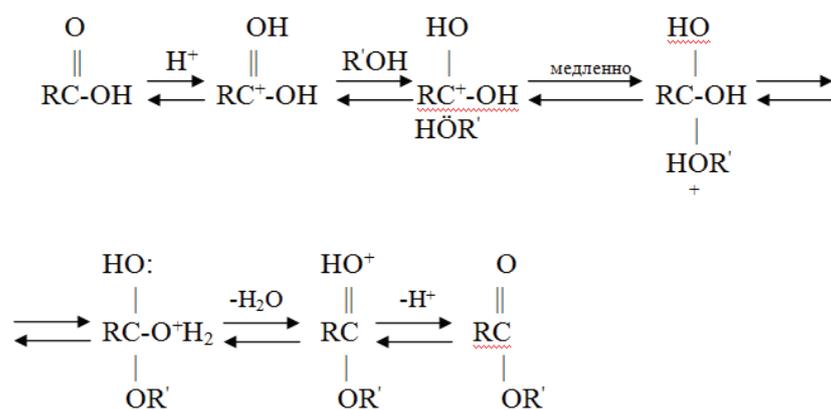
Реакция этерификации равновесна, поэтому повысить выход эфира можно за счет увеличения концентрации кислоты или спирта, а также за счет удаления эфира или воды по мере их образования из реакционной смеси. Скорость образования эфира в значительной степени зависит от строения карбоновой кислоты и спирта [30]. Кинетика этерификации, а также влияние строения карбоновой кислоты и спирта на скорость этерификации, изучены достаточно подробно [59-61]. Этерификация является автокаталитическим процессом, т.е. сама карбоновая кислота служит катализатором [62].

Карбонильная группа кислоты обладает частичным положительным зарядом из-за поляризации связи С–О. Связь С–О в карбоксильной группе ослабевает, в результате чего отделяется протон, который протонирует атом кислорода карбонильной группы другой молекулы кислоты и что придает ему большую электроположительность, а следовательно, и большую уязвимость к нуклеофильной атаке [63]:



Проведение процесса этерификации без катализатора требует высоких температур, применения растворителя, наличия большого избытка оксисоединения и при этом в большинстве случаев не удается достичь большой глубины превращения карбоновой кислоты. Поэтому ее этерификацию спиртом, как правило, осуществляют в присутствии катализатора.

Применение катализатора ускоряет этерификацию, увеличивая положительный заряд на карбонильном атоме углерода карбоновой кислоты, и сдвигает равновесие в сторону получения сложного эфира. В частности реакционную способность карбонильной группы можно увеличить путем ее протонирования в условиях кислотного катализа [64]:



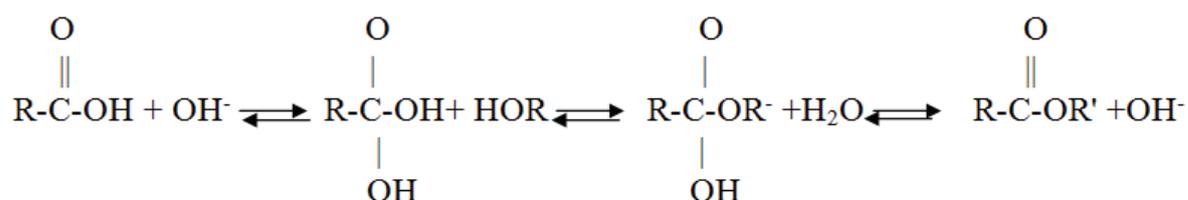
В качестве катализаторов этерификации карбоновых кислот спиртами используют разнообразные химические соединения.

Традиционными катализаторами этерификации карбоновых кислот оксисоединениями служат минеральные кислоты: серная, соляная, ортофосфорная, борная [65, 66]. Первым катализатором, использованным для ускорения реакции этерификации, была серная кислота. Достоинством ее является значительная скорость этерификации при сравнительно невысоких температурах процесса от 80 до 150 °С. Однако катализ серной кислотой имеет ряд недостатков, а именно возможность дегидратации спиртов до олефинов, сульфирование ненасыщенных соединений, присутствующих в исходных спиртах и образующихся в результате побочных реакций, а также коррозию оборудования. Также возможно осмоление органических соединений и образование сложных эфиров сульфокислот. Это приводит к снижению цветостабильности пластификатора [63].

Бензолсульфокислота и *n*-толуолсульфокислота являются более мягкими катализаторами этерификации, не вызывающими дегидратацию спиртов [67].

Эффективными катализаторами реакции этерификации, позволяющими проводить ее в более мягких условиях являются хлорангидриды кислот – тионилхлорид, ацетилхлорид и другие.

При синтезе сложных эфиров используются и щелочные катализаторы. Это соединения алюминия, титана, циркония, олова, цинка, молибдена, висмута, свинца и др. Вероятно, реакция осуществляется за счет гомогенного катализа через образование шестичленных хелатных продуктов присоединения металла. В отличие от реакций, протекающих в присутствии кислых катализаторов, в этом случае не образуются такие побочные продукты, как олефины и простые эфиры. Механизм этерификации в присутствии щелочных катализаторов заключается в атаке нуклеофильного иона гидроксила на карбонильный атом углерода кислоты:



Авторы [68] подробно исследовали влияние условий получения соединений титана на активность их в качестве катализатора реакции этерификации. Пришли к выводу, что наиболее высокой каталитической активностью обладает свежесажженный диоксид титана, полученный нейтрализацией хлорида титана раствором  $\text{NH}_3$ . Подробное исследование состава свежесажженного осадка показало, что основную массу его составляют соли ортотитановой кислоты, получающиеся при растворении диоксида титана в органических кислотах [63].

Соли минеральных и органических кислот широко применяются в роли катализаторов процесса этерификации. Использование нейтральных катализаторов способствует упрощению процесса, сокращению числа стадий предотвращения образования сточных вод, что является явным преимуществом данного способа, так как при использовании кислых катализаторов необходимой дополнительной стадией в технологии процесса является очистка целевого эфира большим объемом промывочной воды и как следствие образования большого

объема сточных вод. При использовании нейтральных катализаторов отсутствует коррозия оборудования, что придает особую привлекательность в технологическом плане.

Перспективным направлением пластификации ПВХ является использование диалкиладипинатов (спиртовой частью являются диоксановые спирты), которые получают переэтерификацией диоктиладипината соответствующими спиртами [69]. Для смещения реакции этерификации в сторону образования продуктов реакции синтез проводят в избытке спиртов, для ускорения реакции используют в качестве катализатора стеарат цинка. Выделение и очистку эфира проводят стандартным методом.

Титансодержащие соединения, особенно тетрабутоксититан, считаются наиболее перспективными катализаторами для производства сложных эфиров. В работе [70] был исследован состав продуктов взаимодействия тетрабутоксититана с различными соединениями, и предположено, что каталитической активностью обладают продукты химических превращений тетрабутоксититана.

В работе [71] описан метод получения диоктилфталата взаимодействием ортофталевой кислоты или его ангидрида с октиловым спиртом, в качестве катализатора использован тетрабутоксититан. Авторы также подробно исследовали влияние температуры и скорости повышения его на выход целевого сложного эфира. Приведены условия выделения и очистки синтезированного соединения.

Авторы [72] описывают метод получения фталатных пластификаторов, которые получали этерификацией фталевого ангидрида одноатомным спиртом в присутствии титанового катализатора.

В работе [73] описаны смеси различных катализаторов, содержащих соединения титана, цинка, сурьмы и оксида или гидроксида алюминия. Подобраны оптимальные условия синтеза пластификатора поливинилхлорида для каждой каталитической системы. Приведены условия щелочной очистки осветления эфира-сырца активированным углем.

Интересные дополнения к процессам получения бутилбензилфталата (ББзФ) и смешанных эфиров *о*-фталевой кислоты, применяемых в качестве пластификаторов ПВХ [74].

Авторы [75] разработали более эффективный способ получения бутилбензилфталата. В качестве исходных реагентов использованы минеральная соль моноэфира ортофталевой кислоты и галогенпроизводные соответствующего ароматического соединения. Целевой продукт получали в присутствии двух активаторов реакции, а именно трехзамещенного амина и гидрокарбоната щелочного металла, которые были взяты в строго подобранных соотношениях. Подробно определены оптимальные условия проведения процесса, а именно температура, время реакции и условия поддержания постоянного значения pH реакционной массы.

В отношении смешанных эфиров *о*-фталевой кислоты, предложен метод получения этих пластификаторов путем этерификации фталевого ангидрида алифатическими спиртами в присутствии катализатора тетрабутоксититана. Процесс включает введение спиртов поочередно или смешанно с фталевым ангидридом и нагревание реакционной смеси при определенных условиях. Полученные таким образом смешанные эфиры *о*-фталевой кислоты хорошо совмещаются с ПВХ и позволяют получать на основе этого полимера широкий ряд материалов с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками [76].

В целом, свойства, требуемые от пластификаторов или пластифицированных изделий из ПВХ, обычно включают совместимость со смолами, нелетучесть, невоспламеняемость, хорошую тепло- и светостойкость, хорошие низкотемпературные характеристики и нетоксичность. Существующая в настоящее время зависимость российских предприятий от импортного сырья, стимулируют исследования по разработке новых востребованных видов пластификаторов для производства конкурентоспособных марок ПВХ-пластиков.

## Выводы по главе 1

Поливинилхлорид (ПВХ) занимает важное место на рынке полимеров и является вторым по потреблению термопластиком в мире. Он применяется в различных отраслях промышленности, включая биомедицину, упаковку пищевых продуктов, строительство и производство кабелей и проводов. Преимуществом данного полимера является низкая стоимость и высокая универсальность.

Использование пластификаторов в ПВХ-композициях является распространенной практикой, однако существует необходимость в поиске альтернативных пластификаторов, так как некоторые традиционные, такие как диоктилфталат (ДОФ), стали предметом ограничений из-за их токсичности. Законы и требования потребителей, направленные на безопасность и экологичность, стимулируют производителей искать более безопасные варианты.

Альтернативные пластификаторы – диоктиловые эфиры адипиновой, себациновой, лимонной, терефталевой кислот рассматриваются как потенциальные заменители ДОФ. Однако, как указано, некоторые из них могут иметь ограниченную совместимость с ПВХ или быть более дорогими, что может создавать проблемы в их широком использовании.

Современные исследования и разработки направлены на создание новых, экологически безопасных пластификаторов с улучшенными свойствами и более широким спектром применения.

Анализ доступных литературных источников показывает, что для создания конкурентоспособных рецептур ПВХ-пластиков перспективными направлениями в области нефтепереработки являются разработка новых бесфталатных пластификаторов.

## ГЛАВА 2 МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 2.1 Характеристика исходных реагентов

*Полимер (поливинилхлорид)*. В работе были использованы: поливинилхлорид ПВХ-С-7059М, пластификаторы ДОФ и ДОА и другие реагенты, такие как стеарат кальция, трехосновный сульфат свинца, эпоксицированное соевое масло, дифенилолпропан, стеариновая кислота, оксид этилена, фенол. Основные свойства исходных компонентов пластика приведены в [77-84].

*Дифенилкарбазон ( $C_{13}H_{12}N_4O$ )* (ТУ 6-09-5215-85) представляет собой твердое вещество, растворимое в этаноле, бензоле и нерастворимое в воде.

*Конго красный ( $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ )* (ГОСТ 4919.1-77) представляет собой органическое соединение в виде кристаллов красно-коричневого цвета, растворимое в воде.

*Оксихлорид фосфора ( $POCl_3$ )* (ТУ 1272-75) представляет собой бесцветную жидкость, растворяющуюся в бензоле.

*Толуол ( $C_7H_8$ )* (ГОСТ 5789-78) представляет собой бесцветную горючую жидкость, не смешивающуюся с водой.

*Бутиловый спирт ( $C_4H_9OH$ )* (ГОСТ 5208-81) представляет собой прозрачную горючую жидкость, не смешивающуюся с водой.

*Ксиленол ( $(CH_3)_2C_6H_3OH$ )* (ГОСТ 20843.2-89) является фенольным производным ксилола.

*Глутаровая кислота  $HOOC(CH_2)_3COOH$*  (ТУ 6-09-4712-79) выглядит как бесцветные кристаллы или белое твердое вещество без запаха. Эта дикарбоновая кислота представляет собой альфа, омега-дикарбоновую кислоту, которая имеет линейную пятиуглеродную дикарбоновую кислоту. Обладает достаточно высокой растворимостью в воде, в спирте, хлороформе, эфире и бензоле.

*Адипиновая кислота  $HOOC(CH_2)_4COOH$*  (ГОСТ 10558-80) представляет собой слаботоксичное белое кристаллическое соединение. Дикарбоновая кислота с прямой цепью  $C_6$  слабо растворима в воде и растворима в спирте и ацетоне.

*Азелаиновая кислота*  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  представляет собой дикарбоновую кислоту в форме белых пластинчатых кристаллов. Почти не растворима в воде, хорошо растворима в спирте, растворима в эфире, мало растворима в бензоле, частично растворима в жирных маслах.

*Себациновая кислота*  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  (ГОСТ 15582-70) представляет собой бесцветные кристаллы без запаха, слабо растворима в воде, растворима в этаноле и диэтиловом эфире, практически не растворима в бензоле. Является двухосновной предельной карбоновой кислотой.

*Хлорид натрия* ( $\text{NaCl}$ ) (ГОСТ 4233-77) представляет собой ионное соединение, состоящее из кристаллов кубической формы, состоящих из элементов натрия и хлора. растворим в воде, глицерине, аммиаке, слабо растворим в спирте, почти не растворим в соляной кислоте.

*Азот газообразный* ( $\text{N}_2$ ) (ГОСТ 9293-74) представляет собой инертный двухатомный газ без цвета, вкуса и запаха, мало растворим в воде.

*Гидроксид натрия* ( $\text{NaOH}$ ) (ГОСТ 2263-79) представляет собой неорганическое соединение, которое растворяется в воде.

*П-толуолсульфонокислота* ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ) (ТУ-6192-52-5) представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, растворяющееся в воде, этаноле и других растворителях.

*Мел* ( $\text{CaCO}_3$ ) (ГОСТ 17498-72) разновидность известняка, осадочная горная порода органического происхождения, состоящая из скрытокристаллического кальцита. Имеет белый цвет, мягкая и рассыпчатая, нерастворимая в воде.

*Вермикулит*  $((\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3([\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  (ГОСТ 12865-67) представляет собой природный слоистый минерал из группы гидрослюд, содержащий между слоями кристалла связанную воду. Вспученный вермикулит – это сыпучий пористый материал в виде чешуйчатых частиц серебристого или золотистого цвета, получаемых в результате обжига при температуре 700 °С и выше.

*Каолин* ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (ГОСТ 19608-84) представляет собой тонкодисперсный кристаллический порошок белого цвета, слоистый силикатный минерал с одним тетраэдрическим листом кремнезема ( $\text{SiO}_4$ ), связанным через

атомы кислорода с одним октаэдрическим листом оксида алюминия ( $\text{AlO}_6$ ) октаэдров.

*Яичная скорлупа* представляет собой твердую известково-органическую пористую оболочку, состоит в основном из карбоната кальция, а мембрана - из ценного белка.

*Доломитовая мука* ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) (ГОСТ 14050-93) продукт измельчения осадочной породы доломита. По внешнему виду представляет собой порошок белого или желтоватого цвета с высоким содержанием кальция (30,4%), магния (21,7%) и двуокиси углерода (47,9%), плохо растворимый в воде.

## 2.2 Методы синтеза добавок

### 2.2.1 Оксигилирование спиртов

В круглодонный химический реактор, оборудованный термометром, магнитной мешалкой, обратным холодильником и специальным устройством для ввода этиленоксида, в подготовленную реакционную массу, загружают расчетное количество спирта и катализатора – NaOH.

Реакционную смесь нагревают до 110–180 °С и затем осуществляют продувание азотом для удаления воздуха. Далее при работающей магнитной мешалке постепенно вводят подготовленный этиленоксид. Необходимую скорость подвода этиленоксида регулируют соответствующим образом, чтобы не вступивший в химическую реакцию оксид конденсировался в обратном холодильнике и возвращался в химический реактор без захлебывания. После подачи всего необходимого количества этиленоксида температуру реакционной смеси поддерживают в указанном интервале еще 1–1,5 ч и затем постепенно охлаждают до комнатной температуры.

Катализатор нейтрализуют расчетным количеством серной кислоты, полученную массу фильтруют. Затем из реакционной смеси отгоняют легкую фракцию, выкипающую до 50 °С при 10 мм рт. ст.

### *2.2.2 Этерификация сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов*

В круглодонный химический реактор, оборудованный обратным холодильником с ловушкой Дина-Старка, термометром и магнитной мешалкой, загружают расчетное количество дикарбоновой кислоты, оксиэтилированного спирта и катализатора. Реакцию ведут при температуре кипения реакционной массы до образования расчетного количества воды в насадке Дина-Старка. По окончании реакции реакционную смесь охлаждают. Выделение целевого эфира проводят в зависимости от агрегатного состояния полученного пластификатора.

При получении жидких продуктов этерификат отмывают от исходных реагентов и катализатора поочередно 5%-ным раствором щелочи, водой и насыщенным раствором хлорида натрия. Сушат свежепрокаленным сульфатом натрия.

При получении твердых целевых эфиров в колбу с реакционной смесью добавляют определенное количество этанола и декантируют. Осадок высушивают.

### *2.2.3 Этерификация сложных эфиров фосфорной кислоты и оксиэтилированных спиртов*

Синтез фосфорсодержащих эфиров проводили трехстадийной этерификацией в одном реакционном объеме.

На первом этапе получали моноэфир взаимодействием хлорокиси фосфора и оксиэтилированных спиртов при эквимолярном соотношении исходных реагентов при температуре кипения реакционной массы.

Избыток хлорокиси фосфора удаляли из зоны реакции барботированием реакционной массы газообразным азотом.

На второй стадии этерификацию моноэфира осуществляли соответствующим спиртом, для облегчения отгонки хлороводорода через реакционную массу пропускали азот. Далее проводили доэтерификацию промежуточного продукта избытком соответствующего спирта.

#### 2.2.4 Кинетические исследования реакции этерификации

Для исследования кинетики реакции этерификации дикарбоновых кислот в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали необходимое количество кислоты, избыток спирта, растворитель и нагревали до необходимой температуры, добавляли катализатор и начинали отбор проб. Отбор проб осуществляли в интервале времени 0–40 мин.

Пробы анализировали на содержание непрореагировавших карбоксильных групп и анализ эфирного числа по методикам, приведенным в п. 2.3.

### 2.3 Методы анализа пластификаторов поливинилхлорида

В ГОСТ 8728-88 описывается метод анализа **кислотного и эфирного числа** пластификаторов [85], которые измеряются в мг КОН на г образца. Процесс определения проводится путем титрования спиртового раствора испытуемого продукта раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина.

*Показатель преломления (n)* пластификаторов определяли на рефрактометре ИРФ-22 по ГОСТ 18995.2-73. Метод включает измерение показателя преломления вещества. Этот параметр позволяет оценить светопропускание и оптические характеристики вещества [86].

*Плотность* определяли с использованием денсиметра общего назначения по ГОСТ 18329-2014. Плотность является мерой массы вещества, содержащегося в единице объема. Она может быть важным физико-химическим параметром для характеристики материалов [87].

*Массовую долю летучих веществ* определяли по ГОСТ 8728-88. Этот параметр позволяет оценить степень испарения компонентов вещества.

*ИК-спектры* синтезированных продуктов анализировали методом FTIR-спектроскопии. Данный метод основан на измерении инфракрасного спектра вещества. FTIR-спектроскопия позволяет идентифицировать функциональные группы и проводить качественный анализ химического состава образцов.

*Методом динамического механического анализа (ДМА)* исследовали влияние синтезированных пластификаторов, а также ДОФ и ДОО на молекулярную подвижность и температурные переходы пластифицированного ПВХ. Анализ проводили на приборе NETZSCH DMA-242 в режиме растяжения, в интервале температур от минус 80 до плюс 100 °С, при частоте 1 Гц в атмосфере азота, подаваемого со скоростью 100 мл/мин, измеряя изменение комплексного модуля упругости на постоянной частоте при повышении температуры полимерного образца. Чувствительность ДМА к молекулярным движениям позволяет при фиксированной частоте в широком интервале температур определять температурные переходы свойственные каждому исследуемому полимерному образцу.

*Термическую стабильность* добавок и пластификаторов определяли на приборе TGA/DSC-1 («Меттлер Толедо», Швейцария).

– *Термогравиметрический анализ:* включает измерение уменьшения массы вещества, взятого для анализа, при повышении температуры (график зависимости уменьшения массы при увеличении температуры).

– *Дифференциальный термогравиметрический анализ:* позволяет определить скорость изменения массы пластификатора при повышении температуры.

– *Дифференциальная сканирующая калориметрия:* иллюстрирует термодинамические эффекты происходящие в пластике при постепенном повышении температуры.

## **2.4 Методика приготовления образцов ПВХ-композиций**

Для изготовления опытных образцов с содержанием пластификаторов все ингредиенты поливинилхлоридной композиции перемешивали в лабораторном двухстадийном смесителе ТГНК 5 в течение 60 мин. Для проведения испытаний композиций изготавливали образцы в виде жестких и пластифицированных пленок. ПВХ-пленки готовились на двухвалковых вальцах «SCAMEX» при температурном интервале 165–175 °С в течение 5-10 мин в зависимости от состава

композиции. Для изготовления отпрессованных образцов вальцованные ПВХ-пленки обрабатывали на гидравлическом прессе, позволяющем обрабатывать материалы, как из мягких, так и из жестких пленок.

## **2.5 Методы испытаний технологических и эксплуатационных характеристик ПВХ-композиций**

Оценка термической устойчивости ПВХ композиций проводилась в соответствии с ГОСТ 14041-91 с использованием показателя «время термостабильности» [88]. Это время соответствует периоду до появления изменений в цвете индикатора «конго-красный» при экспозиции при температуре 180 °С, отмечаемого при выделении хлороводорода в процессе деструкции поливинилхлорида.

Оценка устойчивости цвета поливинилхлоридных пластикутов проводилась в соответствии с ГОСТ 11583-74. Пробы подвергались воздействию светового облучения в течение 60 мин при температуре 180 °С [89]. Исследуемый показатель зависит от скорости выделения хлороводорода в процессе термической обработки образцов композиции. В данном случае навеска материала нагревалась в потоке газа-носителя в течение 30 мин. Для нейтрализации выделяющегося хлороводорода применялось точно дозированное количество оттитрованного раствора гидроксида калия. Анализ осуществлялся в присутствии индикаторов метиленового синего и метилового красного.

Относительное удлинение при разрыве определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 11262-2017 (при температуре  $23 \pm 2$  °С). Пробы пластика размещали в испытательной машине аналогично методу определения прочности при разрыве. Для предотвращения смещения образца в процессе испытания зажимы испытательной машины аккуратно затягивались.

Значение относительного удлинения при разрыве пластика ( $U$ , %) рассчитывалось по формуле (2.1):

$$Y = ((l_k - l_n) / l_n) 100, \quad (2.1)$$

где  $l_k$  – длина образца в момент разрыва, мм;

$l_n$  – начальная длина образца, мм.

*Твердость по Шору А* анализировали по ГОСТ 24621-91 [90]. Для проведения анализа берут плоские образцы толщиной не менее 5 мм, которые предварительно механически защищают и выдерживают при температуре  $20 \pm 2$  °С около получаса. Затем образцы помещают в твердомер. Глубина вдавливания иглы индентора под нагрузкой – есть измеряемый показатель. Проводили не менее трех измерений и рассчитывали среднее арифметическое значение.

*Совместимость полимера (ПВХ)* [91]. Метод определения совместимости полимера заключается в определении критической температуры ПВХ в исследуемом пластификаторе. Для проведения анализа берут 1 г полимера, который смешивают с 4 г пластификатора, затем смесь постепенно подогревают до полного растворения ПВХ в данном пластификаторе. При этом раствор полимера в исследуемой добавке становился абсолютно прозрачным. Температура, при которой раствор приобретал прозрачность – есть критическая температура растворения полимера. Для получения воспроизводимых данных использовали средние значения данного показателя при трехкратном повторении эксперимента.

## **Выводы по главе 2**

Установлены оптимальные условия получения целевых эфиров, предложены методы исследования их физико-химических свойств и методики проведения испытаний их в качестве пластификаторов поливинилхлорида.

### ГЛАВА 3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Глубокая переработка нефти с получением широкого ассортимента химической продукции, используемой в производстве различных материалов и изделий, является перспективным направлением развития промышленности для обретения технологического суверенитета России.

Существующая в настоящее время зависимость многих отечественных предприятий от импортных поставок сырьевых компонентов, а также возросшая их цена и, в некоторых случаях, невозможность их приобретения, как следствие принятых ограничений, стимулируют исследования, имеющие практическую направленность на создание новых востребованных материалов и технологий их получения.

Одним из наиболее актуальных направлений нефтепереработки является производство пластификаторов для полимеров, в частности поливинилхлорида – занимающего второе место по объему мирового производства после полиолефинов.

Наиболее распространенным пластификатором, используемым в промышленности для производства материалов и изделий на основе поливинилхлорида, является диоктилфталат. Это обусловлено тем, что он относительно недорог, эффективен и позволяет получать полимерные материалы с требуемыми эксплуатационными характеристиками [92].

Однако в настоящее время области применения ДОФ ограничиваются по причине того, что многочисленными исследованиями было установлено негативное влияние данного пластификатора на здоровье человека – его считают потенциальным канцерогеном, мутагеном, тератогеном, эндокринным разрушителем, изменяющим репродуктивную функцию [93-97].

Это обстоятельство становится все более важным для стимулирования сокращения или исключения использования опасных веществ при производстве полимерных материалов и изделий.

Таким образом, перспективными направлениями нефтепереработки являются разработка и коммерческое внедрение экологичных и безопасных пластификаторов, не оказывающих негативного влияния на окружающую среду и здоровье населения.

Кроме того, применение пластификаторов различного химического строения позволяет изменять в желаемом направлении свойства полимерных материалов.

В этой связи представляет интерес получение новых эфиров оксиэтилированных спиртов и двухосновных карбоновых кислот, исследование их свойств и оценка возможности использования в качестве экологически безопасных пластификаторов ПВХ.

В литературе имеются сведения о возможности применения в качестве пластификаторов ПВХ фталатов оксиэтилированных спиртов [98-100], однако не описаны синтез и исследование пластифицирующих свойств бесфталатных эфиров таких спиртов, полученных с использованием себациновой, азелаиновой и глутаровой кислот, а также некоторых эфиров на основе адипиновой кислоты.

### **3.1 Синтез и исследование свойств сложных эфиров двухосновных кислот и оксиэтилированных спиртов**

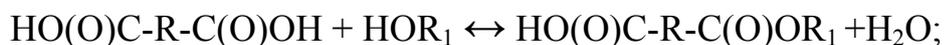
Сложные эфиры получали взаимодействием оксиэтилированных спиртов с органическими двухосновными кислотами в среде азота в присутствии катализатора.

В качестве катализатора этерификации при синтезе пластификаторов использовали *n*-толуолсульфо кислоту, позволяющую проводить синтез за короткое время при относительно низких температурах и получать целевые продукты с высоким выходом.

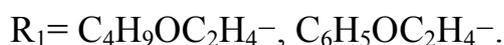
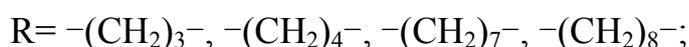
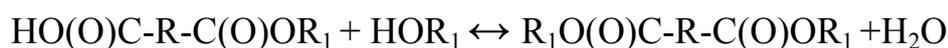
Поскольку реакция этерификации обратимая, для смещения ее в сторону образования сложных эфиров из реакционной зоны удаляли воду: перемешиванием и барботированием реакционной массы газообразным азотом.

Получение пластификаторов в среде азота также позволяет предотвратить их окисление кислородом воздуха.

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

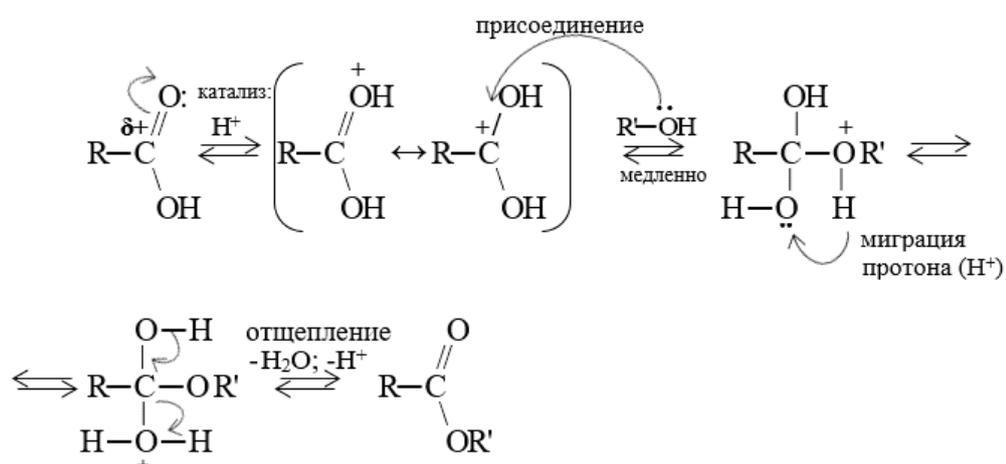


на второй стадии диэфира:



В условиях кислотного катализа реакция этерификации при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами происходит как реакция нуклеофильного замещения. Гидроксильная группа -OH в молекуле карбоновой кислоты RCOOH замещается на группу -OR' от молекулы спирта R'OH.

Реакция протекает по механизму S<sub>N</sub>2 и включает несколько обратимых стадий:



На первой стадии под действием кислотного катализатора активируется карбоновая кислота с превращением нейтральной молекулы в карбокатион. На второй стадии, которая является лимитирующей происходит нуклеофильное присоединение спирта к карбокатиону. На третьей стадии протон ( $\text{H}^+$ ) мигрирует с

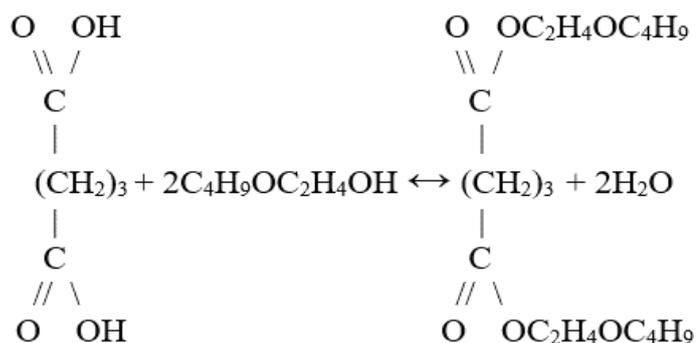
образованием уходящей группы  $\text{H}_2\text{O}$ . На четвертой стадии от неустойчивого продукта отщепляется вода и катализатор и образуется сложный эфир [101-103].

### 3.1.1 Синтез эфиров оксиэтилированных спиртов и глутаровой кислоты

Сложноэфирные пластификаторы получали реакцией этерификации глутаровой кислоты оксиэтилированными спиртами – бутоксиэтанолом и феноксиэтанолом.

Методика получения сложных диэфиров и установка для этерификации приведены в разделе 2.4.

Дибутоксиэтилглутарат получали взаимодействием бутоксиэтанола (степень оксиэтирования  $n=1$ ) с глутаровой кислотой:



Синтез проводили в условиях равномерного подъема температуры при мольном соотношении компонентов 1:2,2. Некоторый избыток спирта брали с учетом его летучести и, как следствие этого, потерь. В качестве водоотнимающего агента использовали толуол. Для удаления воды из зоны реакции и защиты получаемых пластификаторов от окисления реакцию барботировали азотом. Контроль протекания реакции осуществляли по количеству выделившейся реакционной воды, а также титрометрическим методом, определяя расходование глутаровой кислоты по кислотному числу реакционной массы.

Синтез завершали при достижении кислотного числа реакционной массы 0,5 мг КОН/г. Затем осуществляли нейтрализацию полученного диэфира 1–3 % раствором едкого натра до кислотного числа не выше 0,1 мг КОН/г. Для удаления

летучих веществ и влаги реакцию массу вакуумировали. Осветление пластификатора производили перемешиванием со смесью глины и активного угля. Затем осветленный дибутоксиэтилглутарат сливали с осадка.

Синтезированный пластификатор представляет собой маслянистую жидкость с наличием желтоватого оттенка. Строение полученного диэфира было подтверждено ИК-спектром (Рисунок 3.1).

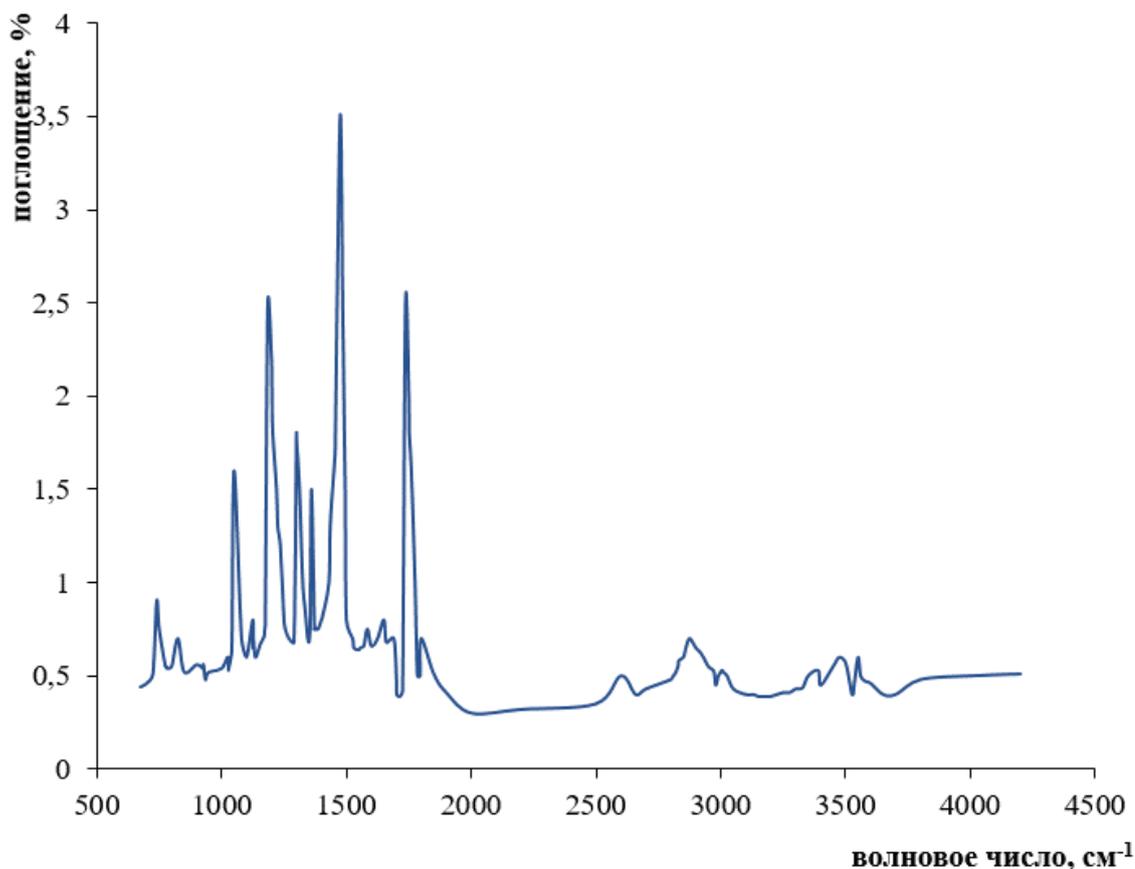
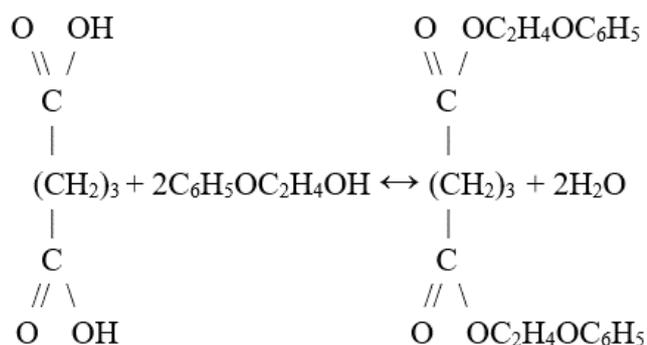


Рисунок 3.1 – ИК-спектр дибутоксиэтилглутарата

На приведенном ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения в области  $1685\text{--}1687\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний карбонильной группы в алифатических карбоновых кислотах, в области  $1740\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ , указывающие на наличие группы  $\text{C}=\text{O}$  карбоновых кислот. При этом в спектре присутствуют полосы поглощения  $1737\text{ см}^{-1}$  соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах, полоса поглощения  $1173\text{ см}^{-1}$  относящаяся к колебаниям эфирной группы  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , а также две интенсивные полосы  $1330\text{ см}^{-1}$  и  $1050\text{ см}^{-1}$  полосы симметричных и ассиметричных колебаний

СО связей групп  $\text{CO}_2$ . Таким образом, подтверждено, что в приведенных условиях получены сложные эфиры. Характеристика полученного дибутоксиэтилфталата, выход и условия реакции приведены в Таблице 3.1.

Синтез дифеноксиэтилглутарата осуществляли при взаимодействии феноксиэтанола с глутаровой кислотой:



Условия синтеза и мольное соотношение реагентов аналогичны вышеописанному.

Полученный пластификатор при комнатной температуре представляет собой высоковязкое пастообразное вещество с низкой температурой плавления. Для подтверждения строения полученного диэфира был снят ИК-спектр (Рисунок 3.2).

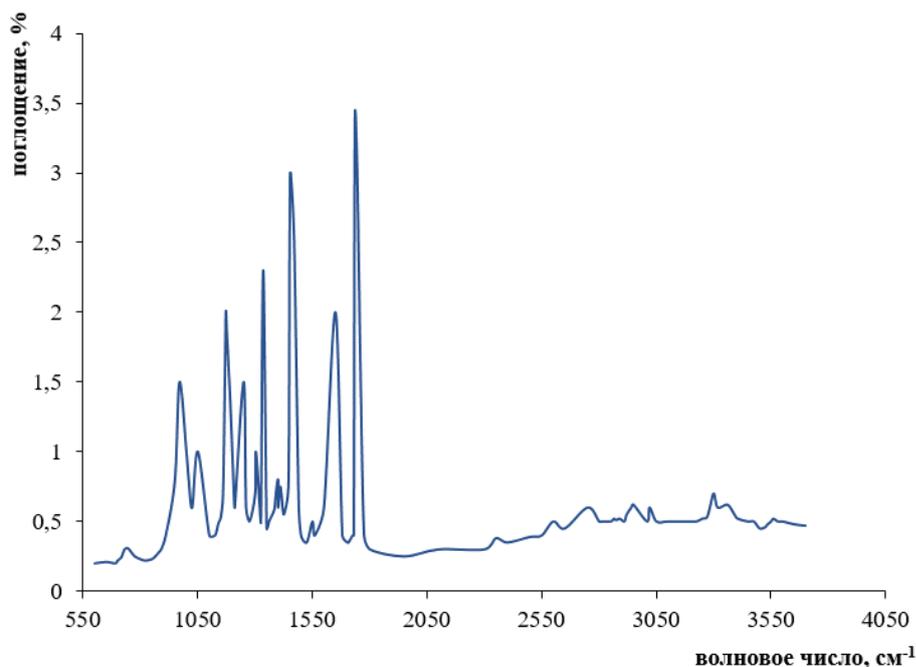


Рисунок 3.2 – ИК-спектр дифеноксиэтилглутарата

На ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения в области  $1685\text{--}1687\text{ см}^{-1}$ , показательные для валентных колебаний карбонильной группы в алифатических карбоновых кислотах, а также в области  $1740\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ , указывающие на наличие группы  $\text{C}=\text{O}$  карбоновых кислот.

На ИК-спектре имеются полосы поглощения  $1737\text{ см}^{-1}$  соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах, полоса поглощения  $1173\text{ см}^{-1}$  относящаяся к колебаниям эфирной группы  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , а также две интенсивные полосы  $1330\text{ см}^{-1}$  и  $1050\text{ см}^{-1}$  полосы ассиметричных колебаний  $\text{CO}$  связей групп  $\text{CO}_2$ . Также присутствуют две интенсивные полосы  $1330, 1050$  симметричных и ассиметричных колебаний  $\text{CO}$  связей групп  $\text{CO}_2$ .

Наличие ароматического фрагмента в молекуле подтверждается полосами поглощения  $1625\text{ см}^{-1}$  характерных для  $\text{C}=\text{C}$  и  $1250\text{ см}^{-1}$  свидетельствующих о присутствии группы  $\text{C}-\text{H}$ . Характеристика полученного дифеноксиптилфталата, выход и условия реакции приведены в Таблице 3.1.

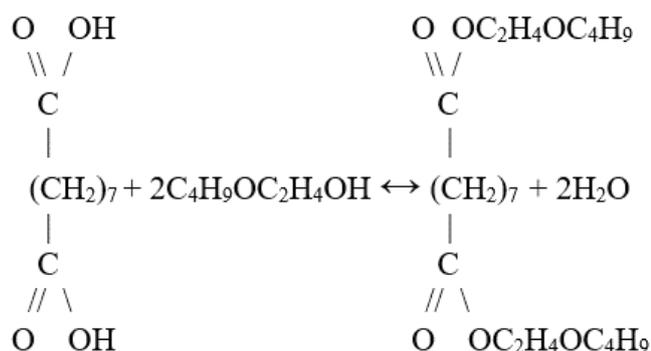
Таблица 3.1 – Характеристика сложных эфиров на основе глутаровой кислоты и условия синтеза

Наименование показателя	Дибутокси-этилглутарат	Дифеноксиптилглутарат
Плотность, $d_4^{20}$	0,989	–
Кислотное число, мг КОН / г	0,23	0,25
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4328	–
Эфирное число, мг КОН / г	307	291
Массовая доля летучих веществ, %	0,3	0,24
Молекулярная масса, вычислено	332,35	402,32
Выход, %	87	85
Время реакции, мин	125	169
Максимальная температура реакции, °С	118	125

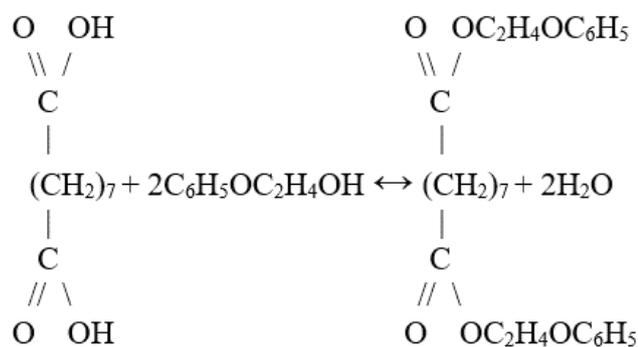
Выход диэфирных пластификаторов в обоих случаях превышает 80%. Существенное влияние на время реакции оказывает строение спирта и в случае феноксиэтанола продолжительность синтеза заметно увеличивается. Вероятно, это обусловлено стерическими затруднениями, возникающими при вступлении в реакцию ароматического соединения.

### 3.1.2 Синтез эфиров оксиэтилированных спиртов и азелаиновой кислоты

Дибутоксиэтилазелаинат получали взаимодействием бутоксиэтанола и азелаиновой кислоты:



Синтез дифеноксиэтилазелаината осуществляли при взаимодействии феноксиэтанола и азелаиновой кислоты:



При получении дифеноксиэтилазелаината использовали оксиэтилированный фенол со степенью оксиэтилирования  $n=1$ .

Дибутоксиэтилазелаинат представляет собой прозрачную маслянистую жидкость, а дифеноксиазелаинат – твердое вещество, нерастворимые в воде. Строение полученных эфиров подтверждено ИК спектрами (Рисунки 3.3, 3.4).

На приведенных ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения в областях  $1685\text{--}1687\text{ см}^{-1}$ ,  $1740\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  характерные для карбоновых кислот. Полоса поглощения  $1735\text{ см}^{-1}$  отражает колебания карбонильной группы в сложных эфирах, сильная полоса в области  $1200\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям  $\text{C-C(=O)-O}$  подтверждает отнесение этой полосы к эфирной группировке. Полосу поглощения  $1173\text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям эфирной группы  $\text{C-O-C}$ , две полосы  $1330\text{ см}^{-1}$  и  $1050\text{ см}^{-1}$  характеризуют симметричные и ассиметричные колебания  $\text{CO}$  связей групп  $\text{CO}_2$ .

В ИК-спектре дифеноксиэтилазелаината (Рисунок 3.4) на присутствие ароматического фрагмента в молекуле указывают полосы поглощения  $1625\text{ см}^{-1}$  характерные для  $\text{C=C}$  и  $1250\text{ см}^{-1}$  свидетельствующие о присутствии группы  $\text{C-H}$ .

Характеристика полученных диэфиров азелаиновой кислоты, выход и условия реакции приведены в Таблице 3.2.

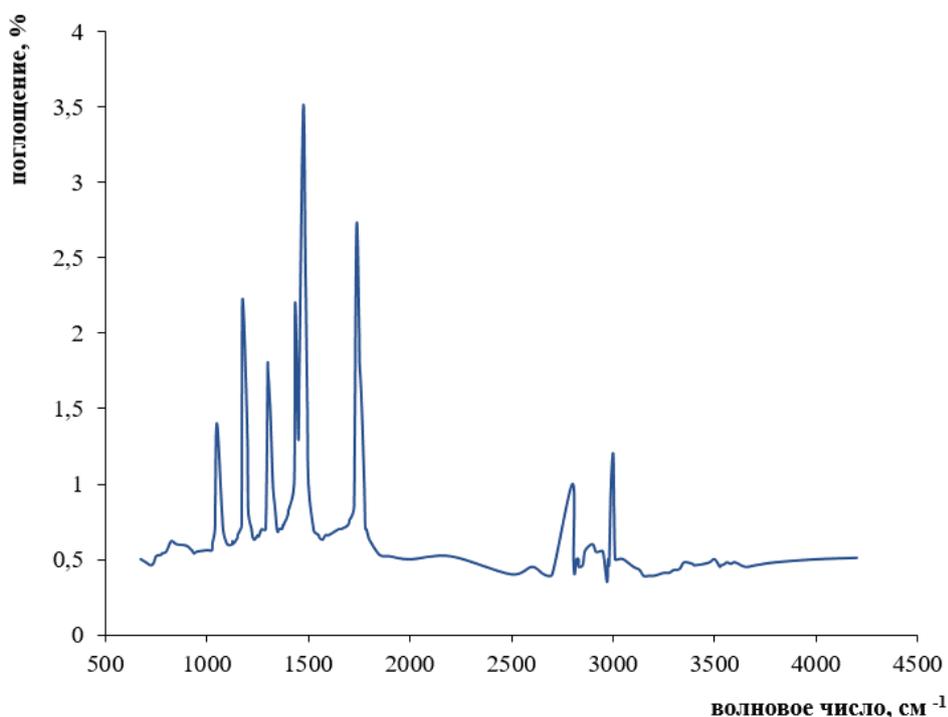


Рисунок 3.3 – ИК-спектр дибутоксиэтилазелаината

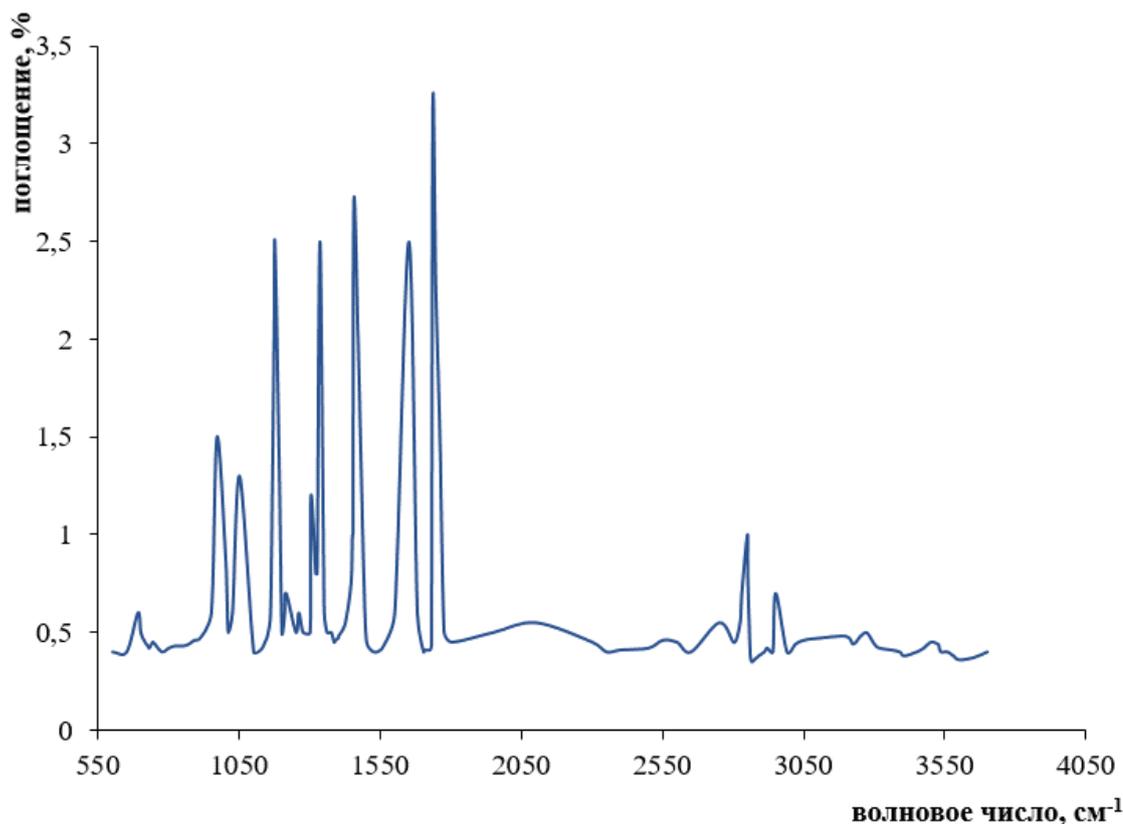


Рисунок 3.4 – ИК-спектр дифеноксиэтилазелаината

Таблица 3.2 – Характеристика сложных эфиров на основе азелаиновой кислоты и условия синтеза

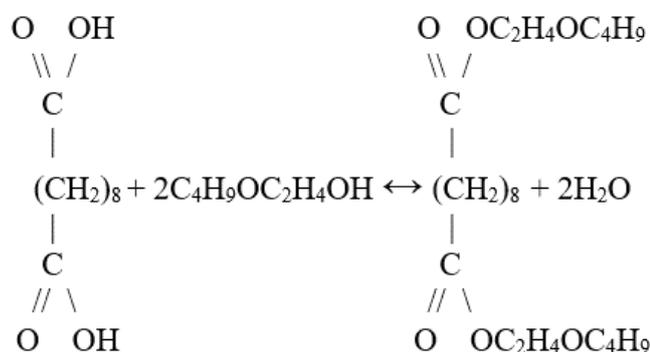
Наименование показателя	Дибутокси-этилазелаинат	Дифенокси-этилазелаинат
Плотность, $d_4^{20}$	0,989	–
Кислотное число, мг КОН / г	0,19	0,2
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4548	–
Эфирное число, мг КОН / г	289	296
Молекулярная масса, вычислено	386,35	326,32
Массовая доля летучих веществ, %	0,21	0,17
Выход, %	86	83
Время реакции, мин	146	240
Максимальная температура реакции, °С	120	127

Выход диэфиров азелаиновой кислоты составляет 86% для дибутоксиазелаината и 83% для дифеноксиазелаината. В сравнении с диэфирами глутаровой кислоты наблюдается некоторое увеличение времени реакции до достижения низких значений кислотных чисел. Вероятно, это обусловлено тем, что увеличение молекулярной массы дикарбоновой кислоты незначительно снижает ее реакционную способность. Как и в случае с дифеноксиглутаратом при синтезе дифеноксиазелаината, продолжительность синтеза в сравнении с дибутоксиэфирами, увеличивается.

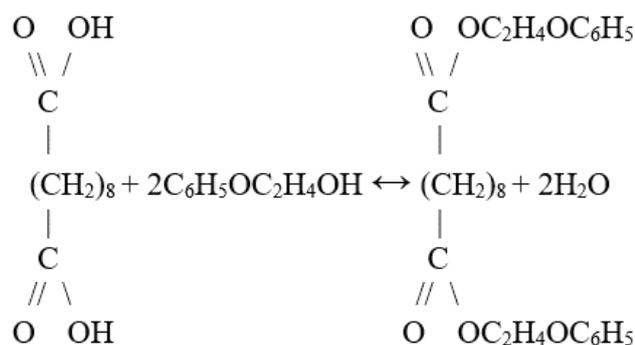
### 3.1.3 Синтез эфиров оксиэтилированных спиртов и себаценовой кислоты

При синтезе диэфиров себаценовой кислоты использовали дибутоксиэтанол и дифеноксиэтанол со степенью окисления  $n=1$ .

Дибутоксиэтилсебаценоат получали по реакции:



Синтез дифеноксиэтилсебаценоата осуществляли взаимодействием феноксиэтанола и себаценовой кислоты:





дифеноксиэтилсебагината подтверждается полосами поглощения  $1625\text{ см}^{-1}$  характерных для  $\text{C}=\text{C}$  и  $1250\text{ см}^{-1}$  соответствующих группе  $\text{C}-\text{H}$  (Рисунок 3.6).

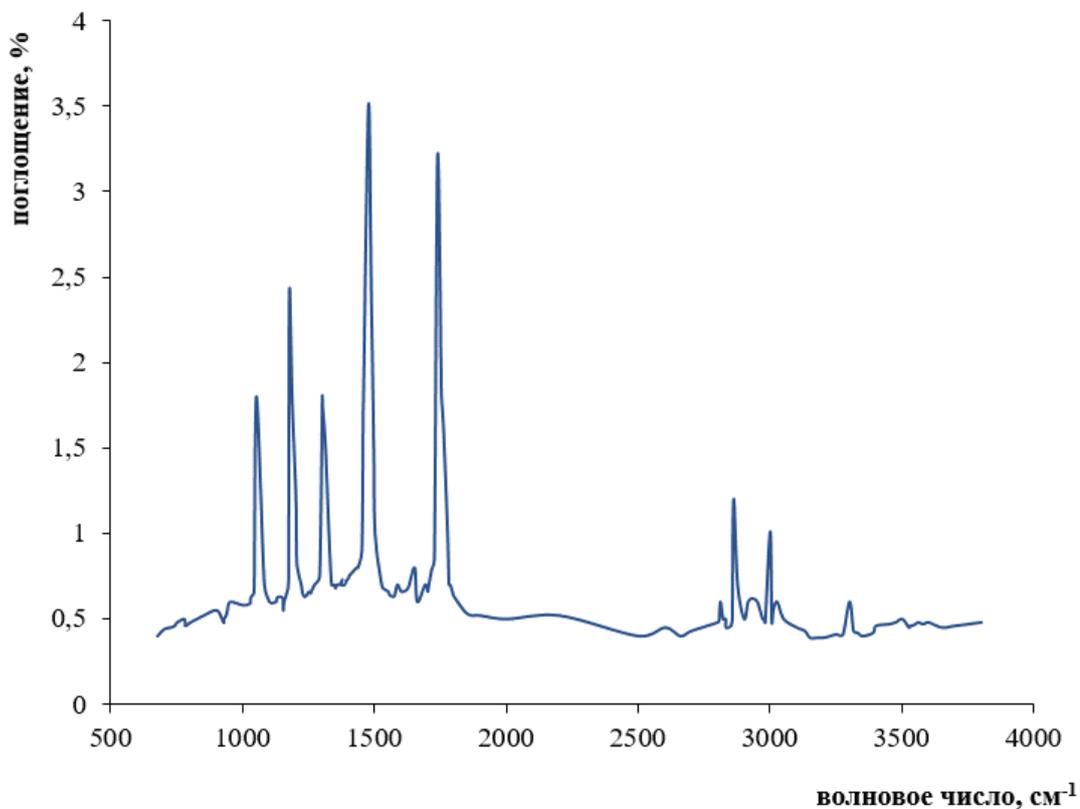


Рисунок 3.5 – ИК-спектр дибутоксиэтилсебагината

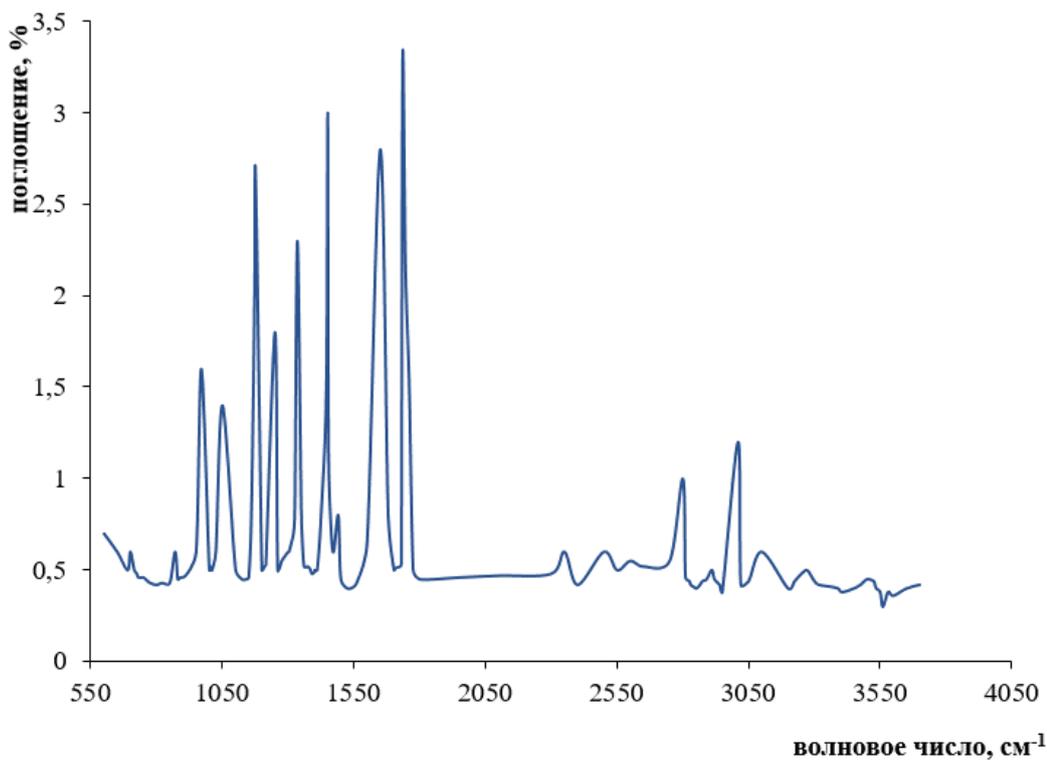


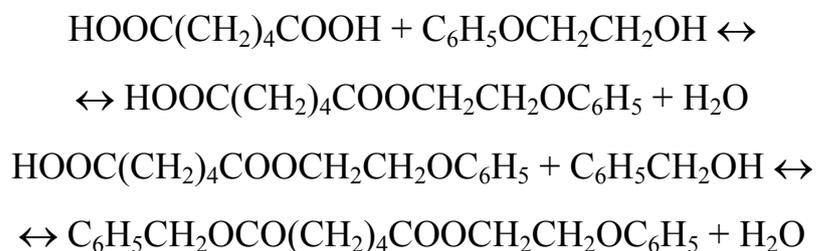
Рисунок 3.6 – ИК-спектр дифеноксиэтилсебагината

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. Высокие требования к этим показателям в характеристиках пластификаторов, в частности использующихся в производстве эластичных материалов на основе ПВХ, связаны с обеспечением необходимого уровня характеристик и срока эксплуатации готовых изделий.

### *3.1.4 Синтез эфиров оксиэтилированных спиртов и адипиновой кислоты*

Сложные эфиры адипиновой кислоты и оксиэтилированных алифатических спиртов получали в аналогичных приведенным выше условиях. Выход готовых эфиров во всех случаях превышает 80%.

Бензилфеноксипропиладипинат получали взаимодействием адипиновой кислоты, феноксипропанола и бензилового спирта:



Синтез осуществляли последовательной этерификацией адипиновой кислоты феноксипропанолом при эквимолярном их соотношении 1:1 при температуре 120 °С в течение 1 ч, доэтерификацию проводили бензиловым спиртом в этих же условиях в течение 3 ч. Синтез проводили в одном реакционном объеме без выделения моноэфира. Во всех случаях использовали оксиэтилированный фенол с  $n = 1$ .

Дибутоксиэтиладипинат – прозрачная маслянистая жидкость светлого желтоватого цвета, хорошо растворяется в органических растворителях. Дифеноксипропиладипинат и бензилфеноксипропиладипинат представляют собой

твердые вещества белого цвета, нерастворимые в воде. Основные свойства полученных сложных эфиров на основе адипиновой кислоты приведены в Таблице 3.4

Таблица 3.4 – Физико-химические свойства сложных эфиров на основе адипиновой кислоты

Наименование показателя	Дибутокси-этиладипинат	Дифенокси-этиладипинат	Бензилфеноксиэтиладипинат
Плотность, $d_4^{20}$	1,000	–	–
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4440	–	–
Кислотное число, мг КОН / г	0,15	0,2	0,17
Эфирное число, мг КОН / г	321	289	293
Молекулярная масса, вычислено	346	386	337
Температура застывания, °С	-37,1	–	–
Температура вспышки, °С	200	–	–
Температура плавления, °С	-	96,7	
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,7	0,5	0,45
Выход, %	87,5	86,9	88,1

### *3.1.5 Определение кинетических параметров этерификации дикарбоновых кислот оксиэтилированными спиртами*

На первом этапе кинетических исследований взаимодействия оксиэтилированных спиртов с органическими двухосновными кислотами определяли порядок и константы скорости химических реакций интегральным методом.

Для определения кинетических параметров проводили оценку изменения концентрации кислоты в ходе реакции, которую определяли титрометрическим методом.

Оценку кинетических параметров проводили при температурах 110 и 120 °С при мольном соотношении дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов 1:2,2 и содержании 0,8% мас. от общей реакционной массы *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора реакции этерификации.

Кинетические кривые расходования дикарбоновых кислот приведены на Рисунках 3.7–3.10.

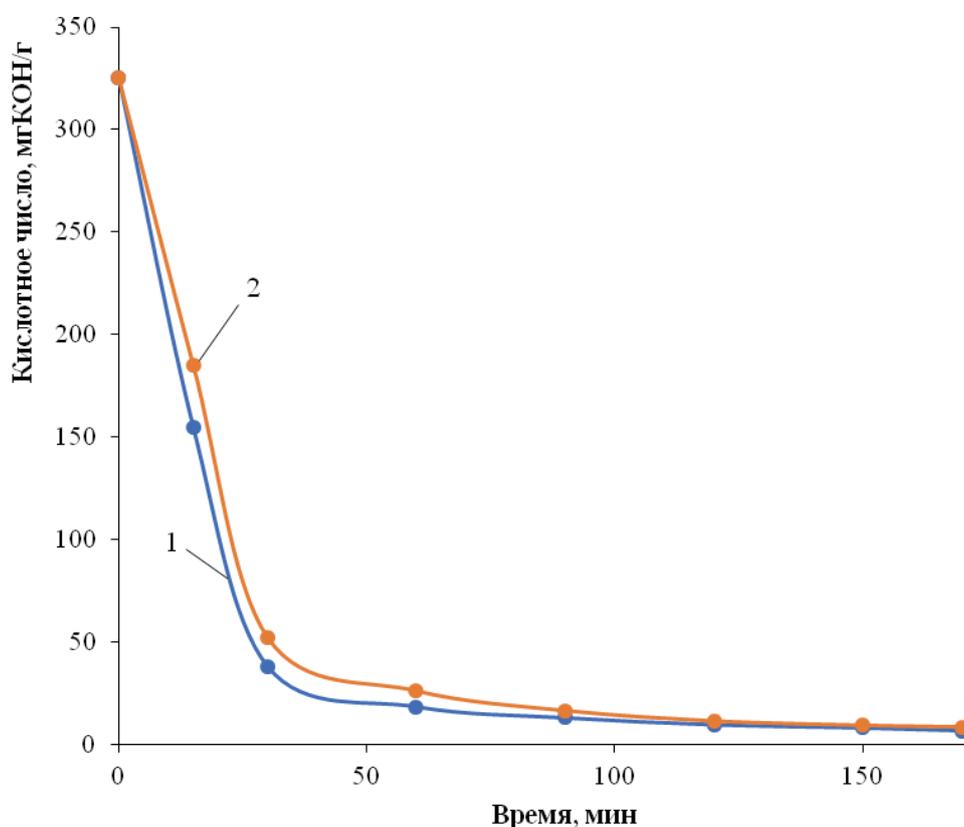


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые расходования глутаровой кислоты при синтезе дибутоксиэтилглутарата при температуре, °С: 1 – 110; 2 – 120

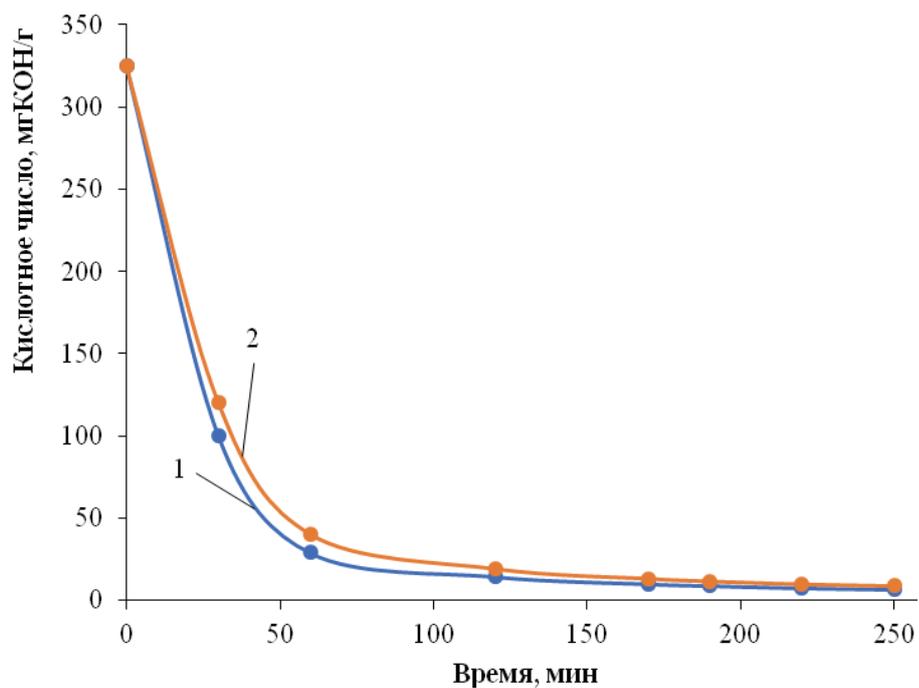


Рисунок 3.8 – Кинетические кривые расходования glutаровой кислоты при синтезе дифеноксиптилглутарата при температуре, °С: 1 – 110; 2 – 120

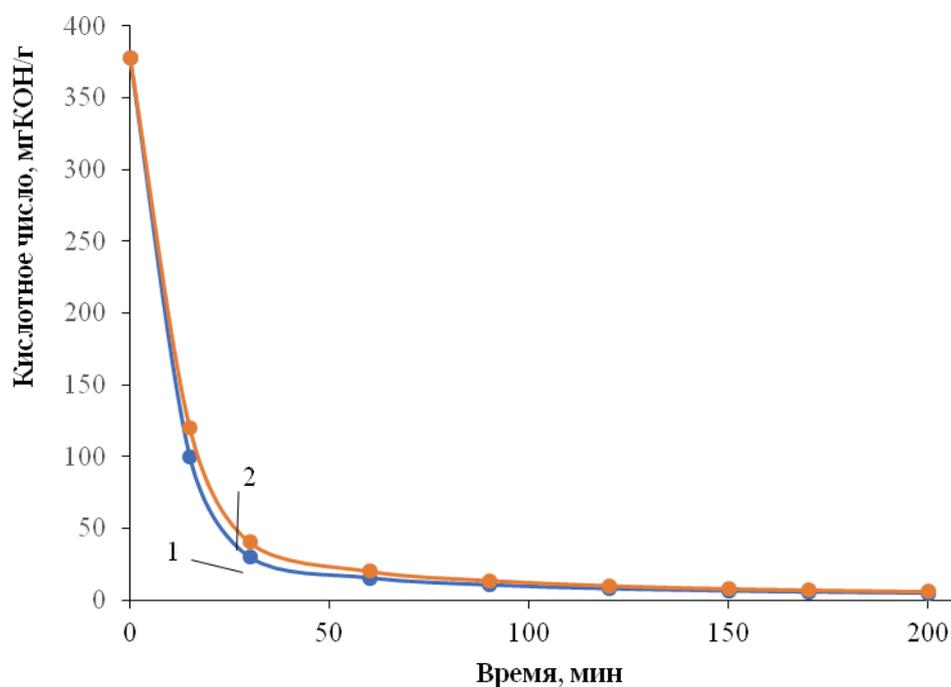


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые расходования азелаиновой кислоты при синтезе дибутоксиэтилазелаината при температуре, °С: 1 – 110; 2 – 120

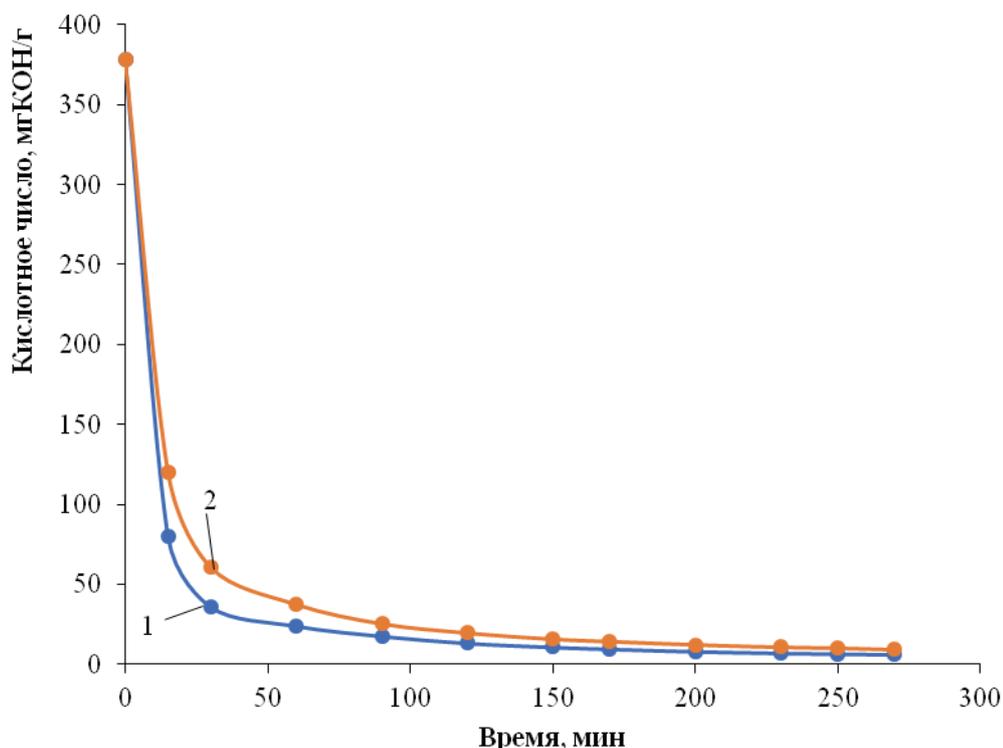


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые расходования азелаиновой кислоты при синтезе дифеноксиязелаината при температуре, °С: 1 – 110; 2 – 120

Обработку первичных экспериментальных данных по изменению концентрации дикарбоновых кислот с течением времени реакции осуществляли способом подстановки, позволяющий получать достаточно точные результаты для реакций, протекающих со степенью превращения выше 70% [104]

Порядок реакции определяли графическим методом. Линейная зависимость концентрации дикарбоновой кислоты от времени получена в координатах  $1/C - t$ , и, следовательно, реакция этерификации глутаровой, азелаиновой кислот оксиэтилированными спиртами относится ко второму порядку по отношению к дикарбоновой кислоте (Рисунки 3.11–3.14). Для эфиров себаценовой кислоты графики в данной работе не приведены, значительных отличий от кинетических закономерностей этерификации азелаиновой кислоты они не имеют.

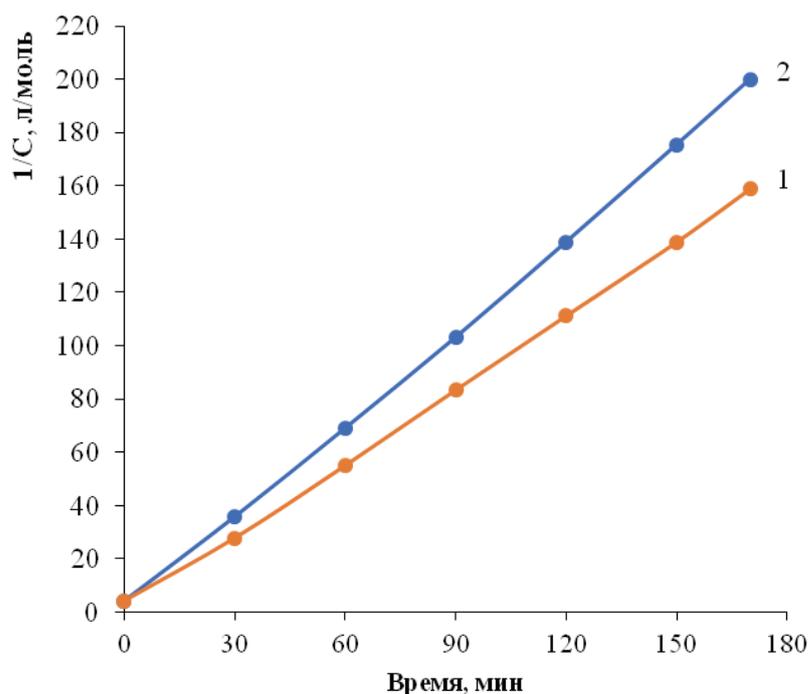


Рисунок 3.11 – Графические зависимости кинетических данных для реакции взаимодействия глутаровой кислоты с бутоксиэтанолом при ее описании кинетическим уравнением второго порядка при температуре, °C: 1 – 110; 2 – 100

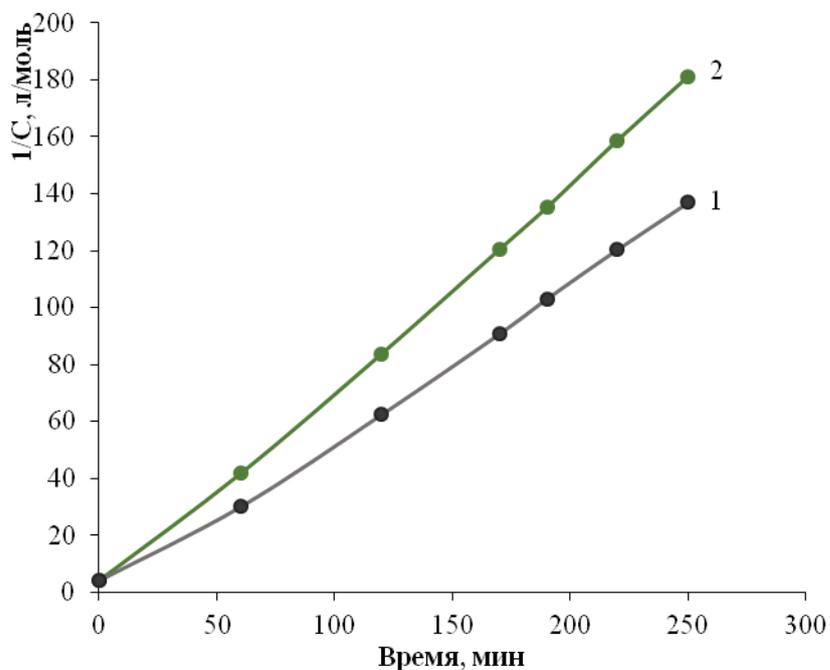


Рисунок 3.12 – Графические зависимости кинетических данных для реакции взаимодействия глутаровой кислоты с феноксиэтанолом при ее описании кинетическим уравнением второго порядка при температуре, °C: 1 – 110; 2 – 100

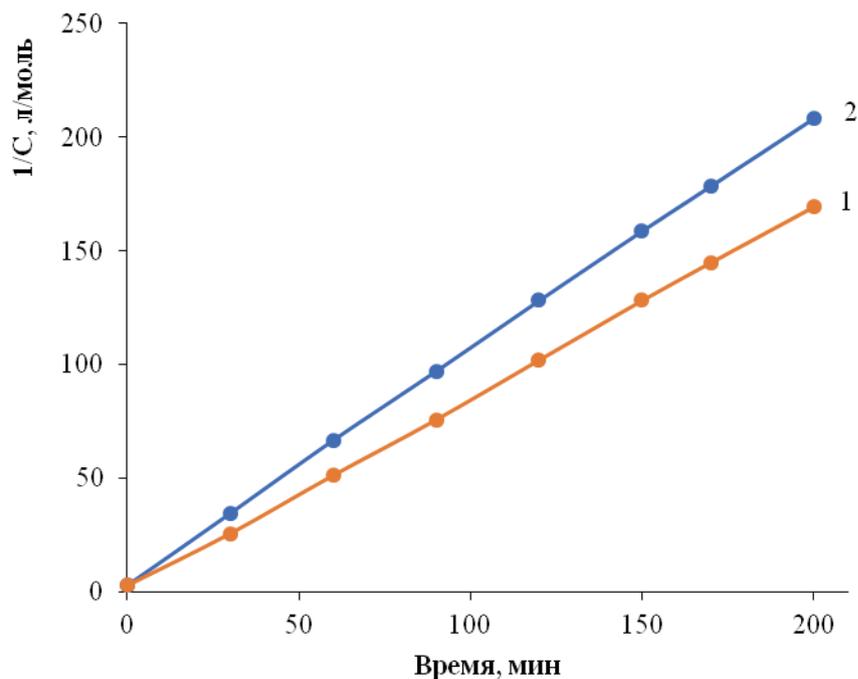


Рисунок 3.13 – Графические зависимости кинетических данных для реакции взаимодействия азелаиновой кислоты с бутоксиэтанолом при ее описании кинетическим уравнением второго порядка при температуре, °C: 1 – 110; 2 – 100

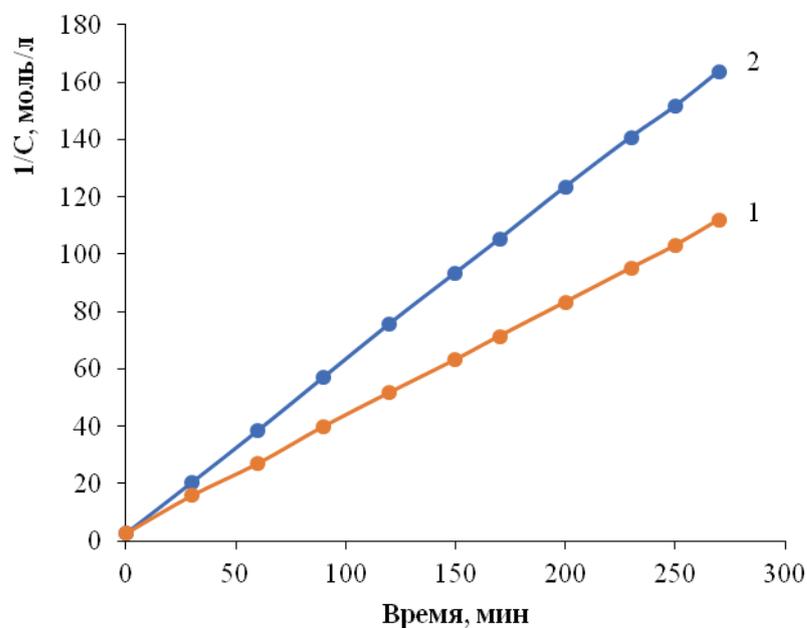


Рисунок 3.14 – Графические зависимости кинетических данных для реакции взаимодействия азелаиновой кислоты с феноксиэтанолом при ее описании кинетическим уравнением второго порядка при температуре, °C: 1 – 110; 2 – 100

Энергию активации рассчитали по формуле:  $E = \frac{R \cdot \ln k_1 / k_2}{(1/T_1 - 1/T_2)}$ , по константам

скорости реакции при двух различных температурах. Результаты представлены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Кинетические параметры реакции этерификации глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себациновой кислот оксиэтилованными спиртами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты

Дикарбоновая кислота	Спирт	Условия опыта и показатели		
		Температура опыта, °С	Константа скорости реакции, С <sup>-1</sup> τ <sup>-1</sup>	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	
Себациновая	бутоксигэтанол	100	0,7835	36,46
		110	1,065	
	феноксигэтанол	100	0,395	46,64
		110	0,585	

В результате изучения 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 ниже, а энергия активации выше при этерификации дикарбоновых кислот феноксиэтанолом в сравнении с бутоксиэтанолом. С увеличением молекулярной массы дикарбоновых кислот скорость реакции незначительно снижается.

### **3.2 Исследование совместимости сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себациновой кислот и оксиэтилированных спиртов с поливинилхлоридом и оценка их влияния на свойства ПВХ-пластиков**

Для создания хорошо функционирующего пластификатора необходим баланс между совместимостью, эффективностью и долговечностью его в смеси с ПВХ [105].

При этом пригодность различных веществ для использования в качестве пластификаторов для полимеров определяется следующими свойствами: хорошей совместимостью, малой летучестью, пластифицирующим действием при пониженных температурах, отсутствием запаха, безвредностью, не экстрагируемостью водой и др. [106].

Среди всех характеристик именно высокая совместимость пластификатора с полимером является одной из наиболее важных для практического применения.

На молекулярном уровне сегменты ПВХ связываются посредством сильных полярных взаимодействий между их С-Cl группами. В составе пластификаторов имеются как полярные группы, такие как эфирные группы, так и неполярные, в частности длинные алкильные цепи. Пластификаторы блокируют полярно-полярные взаимодействия между сегментами полимера, облегчая их относительное перемещение, а некоторые полярные группы взаимодействуют с

полярными группами полимера, удерживая пластификатор в полимерной матрице и обеспечивая определенный уровень физико-механических свойств.

В целом, на совместимость пластификатора с полимером оказывает влияние строение пластификатора и относительное содержание полярных элементов в его структуре [107].

### *3.2.1 Расчет параметров растворимости сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиэтилированных спиртов*

Для предварительной оценки пластифицирующего действия полученных сложноэфирных пластификаторов по отношению к ПВХ проведен расчет параметров растворимости Хансена (HSP – Hansen Solubility Parameters). Предложенный автором подход к прогнозированию растворимости полимеров с помощью параметров растворимости получил широкое распространение.

В основе этих так называемых HSP лежит представление о том, что полная энергия испарения жидкости состоит из нескольких отдельных частей [108]. Они возникают за счет (атомных) дисперсионных сил, (молекулярных) постоянных дипольных сил и (молекулярной) водородной связи (обмен электронами). Материалы с одинаковыми HSP обладают высоким сродством друг к другу. Степень сходства в конкретной ситуации определяет интенсивность взаимодействия.

Основное уравнение, определяющее назначение параметров Хансена, состоит в том, что общая энергия когезии  $E$  должна быть равна сумме составляющих ее индивидуальных энергий (3.1):

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (3.1)$$

Деление этого показателя на молярный объем (3.2) дает квадрат параметра общей (или гильдебрандовской) растворимости как сумму квадратов компонентов Хансена  $D$ ,  $P$  и  $H$  (3.3) [109]:

$$E/V = E_D/V + E_P/V + E_H/V, \quad (3.2)$$

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}. \quad (3.3)$$

Для расчета параметров растворимости Хансена использовали метод групповых вкладов по следующим уравнениям (3.4–3.6):

$$\delta_D = \sqrt{\frac{\sum \Delta V \delta_D^2}{\sum \Delta V}}, \quad (\text{МДж/м}^3)^{1/2} \quad (3.4)$$

$$\delta_P = \sqrt{\frac{\sum \Delta V \delta_P^2}{\sum \Delta V}}, \quad (\text{МДж/м}^3)^{1/2} \quad (3.5)$$

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\sum \Delta V \delta_H^2}{\sum \Delta V}} \quad (\text{МДж/м}^3)^{1/2}. \quad (3.6)$$

По Хансену, область растворимости полимера выражается сферой радиусом  $R_0$ . Для ПВХ это значение составляет 8,2. Параметр растворимости  $R_a$  между двумя материалами на основе соответствующих парциальных компонентов параметра растворимости вычисляется по уравнению (3.7):

$$R_A = \sqrt{4 \cdot (\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} [-\delta_{p1}])^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2}. \quad (3.7)$$

где  $R_A$  – расстояние от центра растворимости полимера до координат параметра растворимости пластификаторов;

$\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$  – параметры растворимости дисперсионного, полярного взаимодействия и взаимодействия за счет водородных связей, индексы 1 и 2 относятся к полимеру и пластификатору соответственно.

Для высокой совместимости необходимо чтобы  $R_A$  было меньше, чем  $R_0$ . Соотношение  $R_A/R_0$  было названо «красным» числом (3.8), отражающим относительную разницу энергий:

$$RED = R_A/R_0. \quad (3.8)$$

Число  $RED$ , равное 0, означает отсутствие разницы в энергии и до 1,0 указывает на высокое сродство. Число  $RED$ , равное или близкое к 1,0, является пограничным условием, и с дальнейшим увеличением его значения указывает на снижение совместимости.

Значения соответствующих инкрементов для дибутоксиэтилглутарата  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ , приведены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Значения инкрементов  $\Delta V\delta_p$ ,  $\Delta V\delta_D$ ,  $\Delta V\delta_H$ ,  $\Delta V$  для функциональных групп атомов [107]

Функциональная группа	$n$	$\Delta V \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	$\Delta V\delta_p$ , МДж/моль	$\Delta V\delta_D$ , МДж/моль	$\Delta V\delta_H$ , МДж/моль
- CH <sub>3</sub>	2	33,5	4710,4	0	0
- CH <sub>2</sub> -	13	16,1	4940,4	0	0
- COO -	2	18	0	9024,12	1988,83
- O -	2	3,8	0	1884,15	1884,45
Итого		319,9	73646	21816,54	7745,96

Рассчитанные значения параметров растворимости, общей растворимости и числа RED для всех синтезированных пластификаторов приведены в Таблице 3.7.

Параметры растворимости ПВХ по Хансену составляют:  $\delta_d = 18,40$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>;  $\delta_p = 6,60$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>;  $\delta_h = 8,00$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. Пределы параметров растворимости по Хансену для веществ, которые будут совмещаться с ПВХ:  $\delta_d = 15,40-21,40$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>;  $\delta_p = 3,60-9,60$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>;  $\delta_h = 5,00-11,00$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [109].

Если рассматривать данные, рассчитанные для отдельных параметров растворимости, то значения дисперсионного взаимодействия для дибутоксиэтилглутарата, дибутоксиэтиладипината, дибутоксиэтилазелаината и дибутоксиэтилсебагината составляют 15,2; 15,29; 15,17 и 15,173 соответственно,

что несколько ниже предела  $\delta_d = 15,4$  для ПВХ. Если рассматривать параметр растворимости за счет водородной связи  $\delta_h$ , то он для всех полученных пластификаторов, кроме дифеноксиптилглютарата и дифеноксиптилазелаината находится несколько меньше нижнего значения предела растворимости  $\delta_h$  для ПВХ.

В целом, для всех синтезированных пластификаторов число  $RED$  меньше 1, что свидетельствует о их предполагаемой совместимости с ПВХ.

Таблица. 3.7 – Параметры растворимости и числа  $RED$  для диэфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиптилированных спиртов

Наименование пластификатора	$\delta_d$ , (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ , (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ , (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta$ , (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$R_A$	$RED$
Дибутоксиэтилглютарат	15,2	8,3	4,9	17,96	7,65	0,93
Дифеноксиптилглютарат	19,08	9,31	5,66	21,97	2,43	0,3
Дибутоксиэтиладипинат	15,29	8,06	4,8	17,94	7,07	0,85
Дифеноксиптиладипинат	18,99	9,02	5,49	21,73	1,34	0,296
Бензилфеноксиптиладипинат	15,28	8,66	5,24	18,33	5,76	0,702
Дибутоксиэтилазелаинат	15,17	8,26	4,92	17,89	7,16	0,87
Дифеноксиптилазелаинат	18,77	8,307	5,034	21,14	1,82	0,22
Дибутоксиэтилсебаценоат	15,173	8,258	4,92	17,87	7,33	0,89
Дифеноксиптилсебаценоат	18,71	8,1	4,93	20,98	2,246	0,27

### 3.2.2 Определение совместимости и пластифицирующей эффективности сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиптилированных спиртов

Практическим способом оценки совместимости пластификатора с ПВХ является установление критической температуры растворения полимера, позволяющей определить растворяющую способность пластификатора при



Таблица 3.8 – Значения параметра  $A$  и критической температуры растворения в диэфирах глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиэтилированных спиртов

Наименование пластификатора	$T_{кр}$ , °C	Параметр $A$ , %
Дибутоксиэтилглутарат (ДБЭГ)	148	81
Дифеноксиэтилглутарат (ДФЭГ)	138	87
Дибутоксиэтиладипинат (ДБЭА)	138	87
Дифеноксиэтиладипинат (ДФЭА)	134	89,6
Бензилфеноксиэтиладипинат (БФЭА)	137	87,6
Дибутоксиэтилазелаинат (ДБЭАз)	141	85
Дифеноксиэтилазелаинат (ДФЭАз)	130	92
Дибутоксиэтилсебаценоат (ДБЭС)	147	83
Дифеноксиэтилсебаценоат (ДФЭС)	133	90

Хорошая растворяющая способность пластификаторов не гарантирует достижения комплекса свойств, требуемых для ПВХ-пластикатов. Важной характеристикой является температура стеклования пластифицированного ПВХ, свидетельствующая о сохранении эластичности полимерного материала при низких температурах.

Исследование влияния пластификаторов на свойства ПВХ-пластикатов проводили в базовых композициях следующего состава, масс.ч.: ПВХ С-7059М – 100, трехосновой сульфат свинца – 2, стеарат кальция – 1,5, дифенилолпропан – 0,25, пластификаторы – 40.

В качестве объектов сравнения использовали широко применяемые в полимерной промышленности пластификаторы ДОФ и ДОА.

Методом динамического механического анализа (ДМА) исследовали влияние синтезированных пластификаторов, а также ДОФ и ДОА на молекулярную подвижность и температурные переходы пластифицированного ПВХ (Рисунки 3.15-3.25, Таблица 3.9). Анализ проводили на приборе NETZSCH

DMA-242 в режиме растяжения, в интервале температур от минус 80 °С до плюс 100 °С, при частоте 1 Гц в атмосфере азота, подаваемого со скоростью 100 мл/мин, измеряя изменение комплексного модуля упругости на постоянной частоте при повышении температуры полимерного образца.

Чувствительность ДМА к молекулярным движениям позволяет при постоянной частоте в широком диапазоне температур определять температурные переходы свойственные каждому исследуемому полимерному образцу.

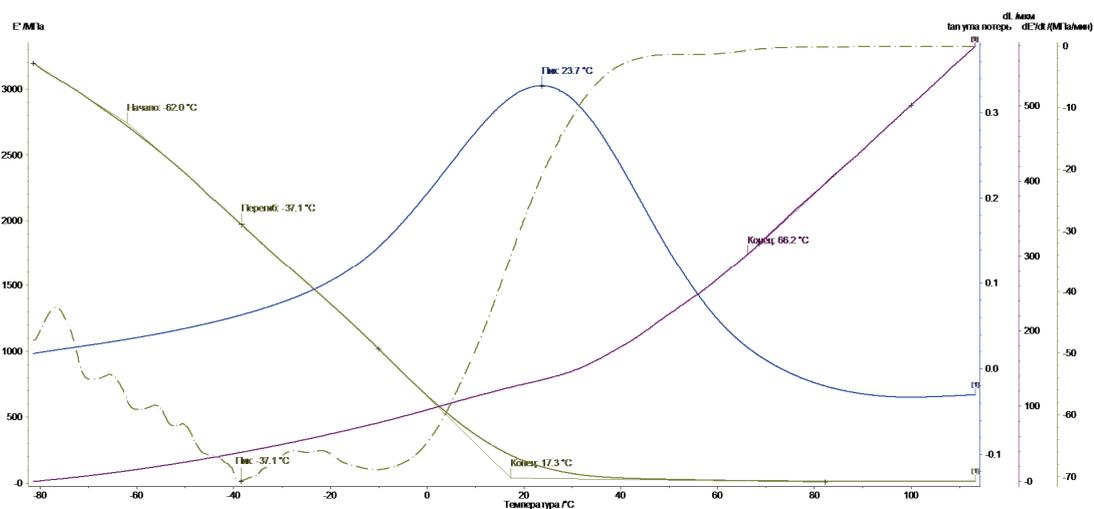


Рисунок 3.15 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дибутоксиэтилглутаратом

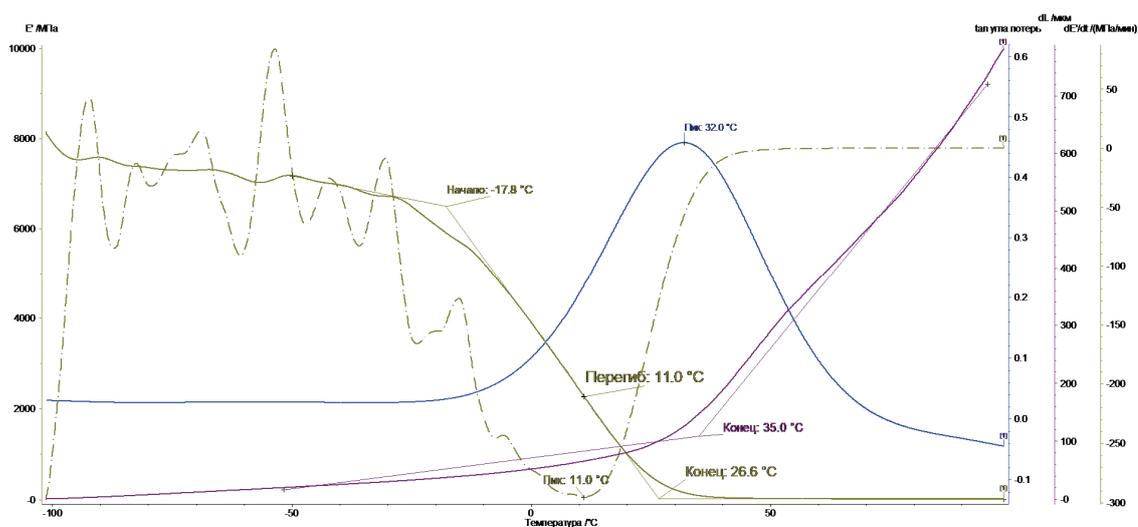


Рисунок 3.16 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дифеноксистирилглутаратом

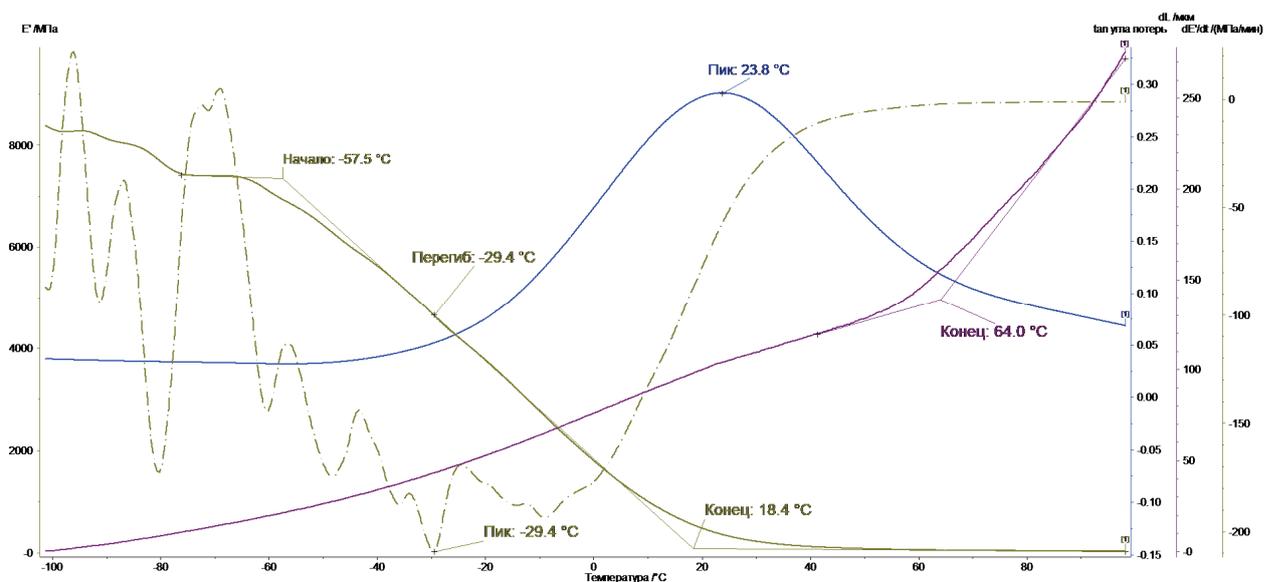


Рисунок 3.17 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дибутоксиэтиладипинатом

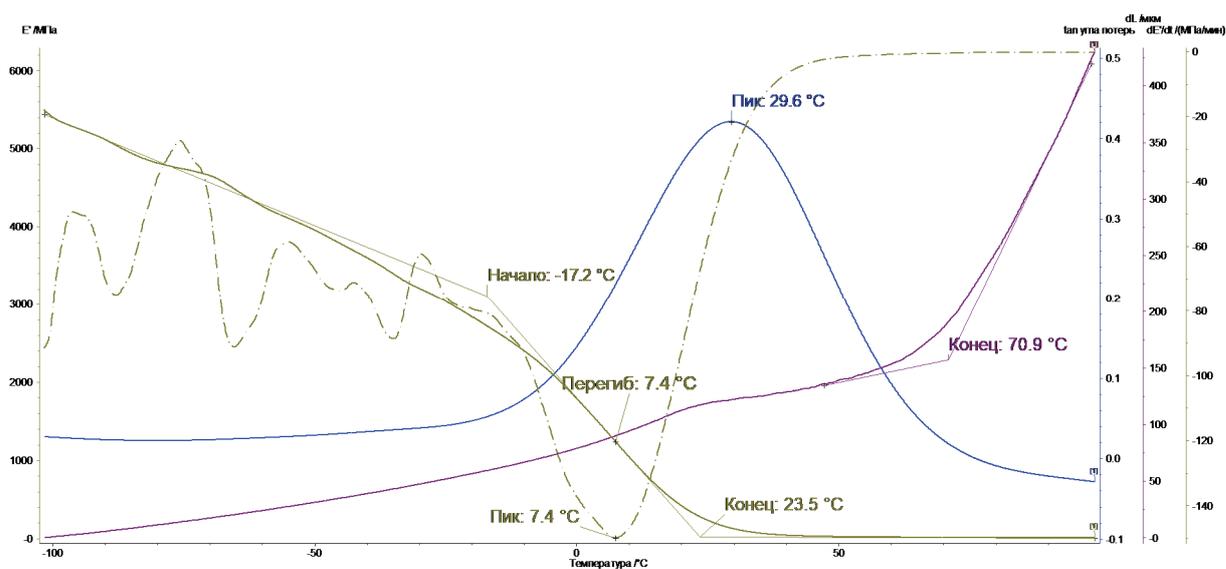


Рисунок 3.18 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дифеноксиэтиладипинатом

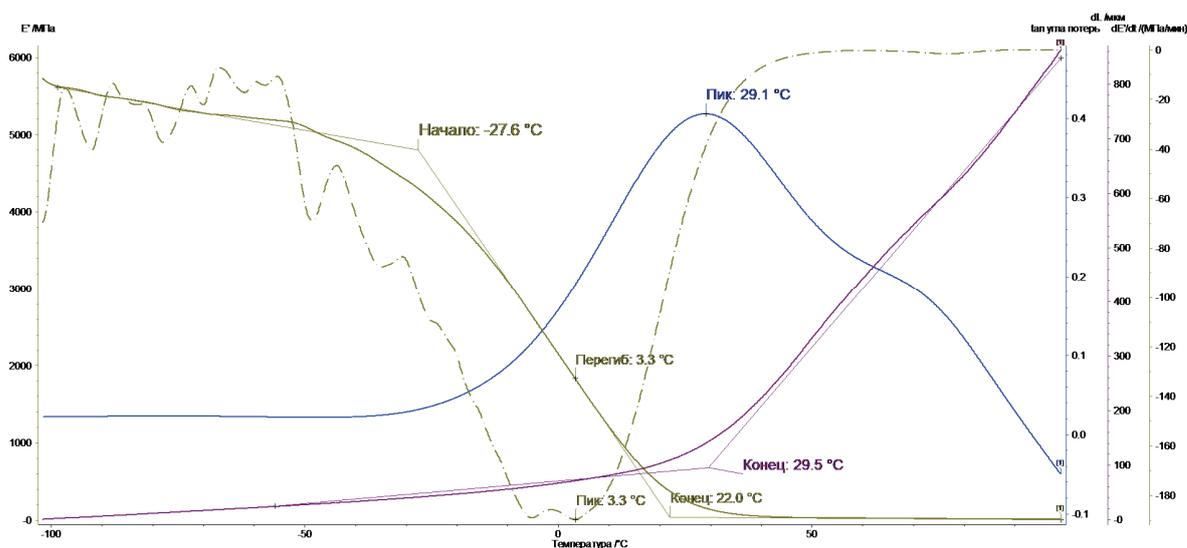


Рисунок 3.19 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного бензилфеноксиэтиладипинатом

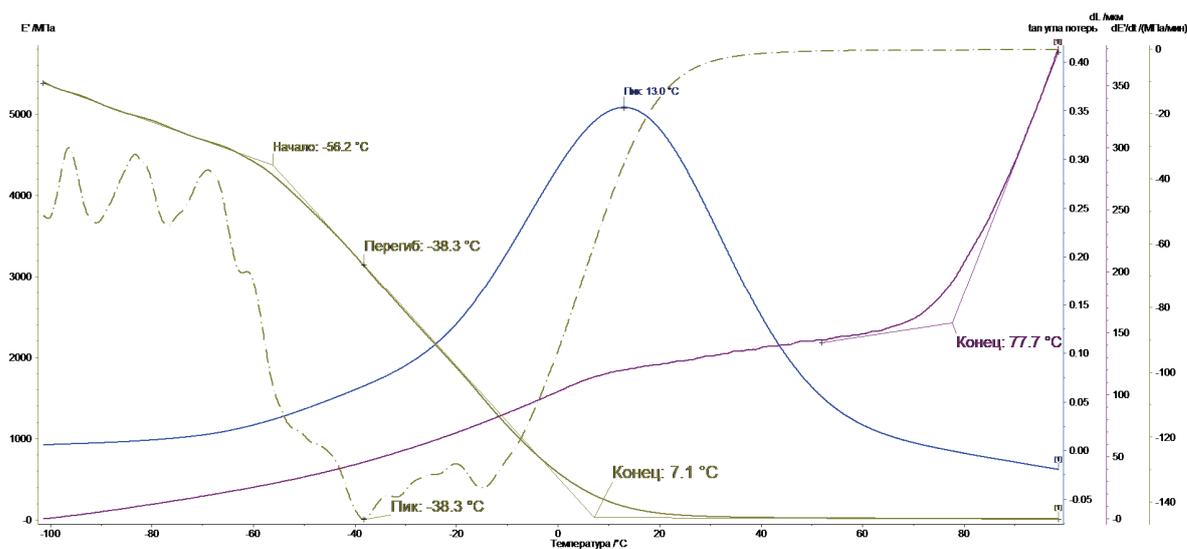


Рисунок 3.20 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дибутоксизтилазелаинатом

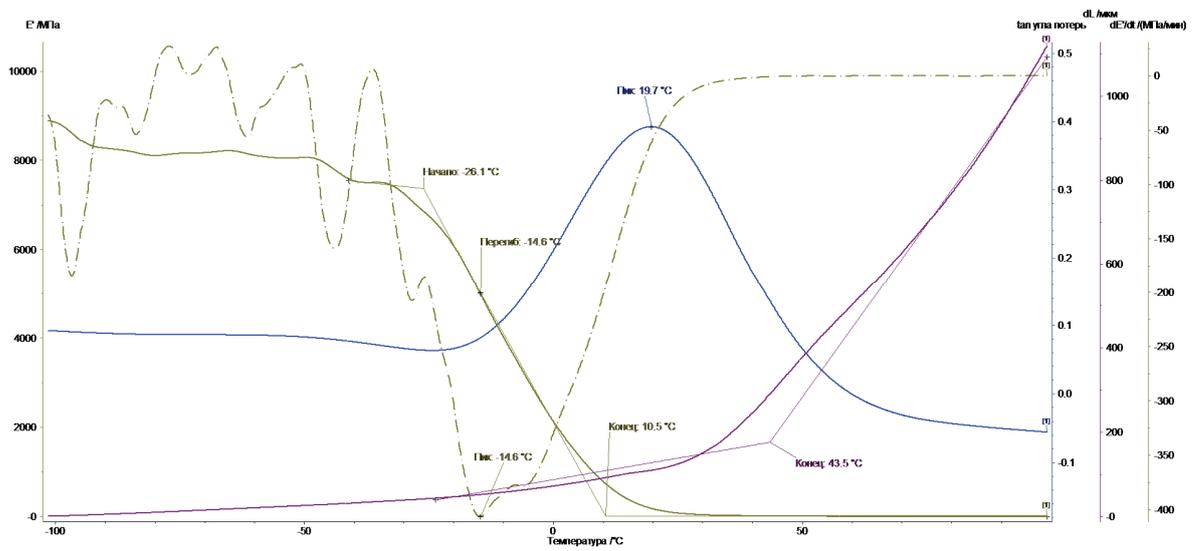


Рисунок 3.21 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дифеноксидэтилзелаинатом

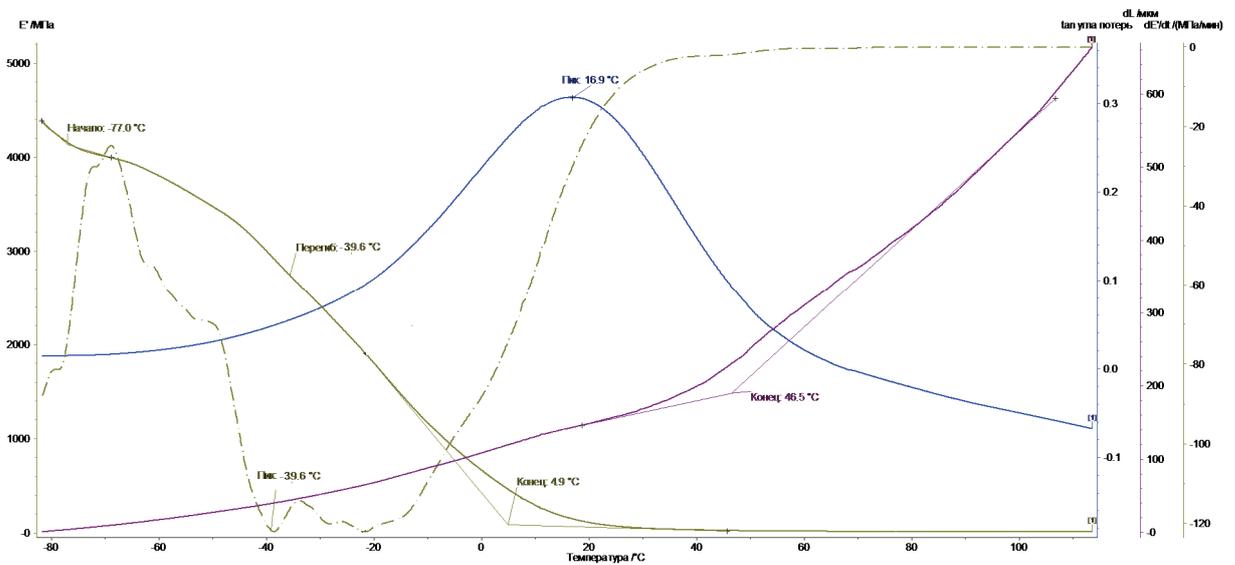


Рисунок 3.22 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дибутоксидэтилсебагинатом

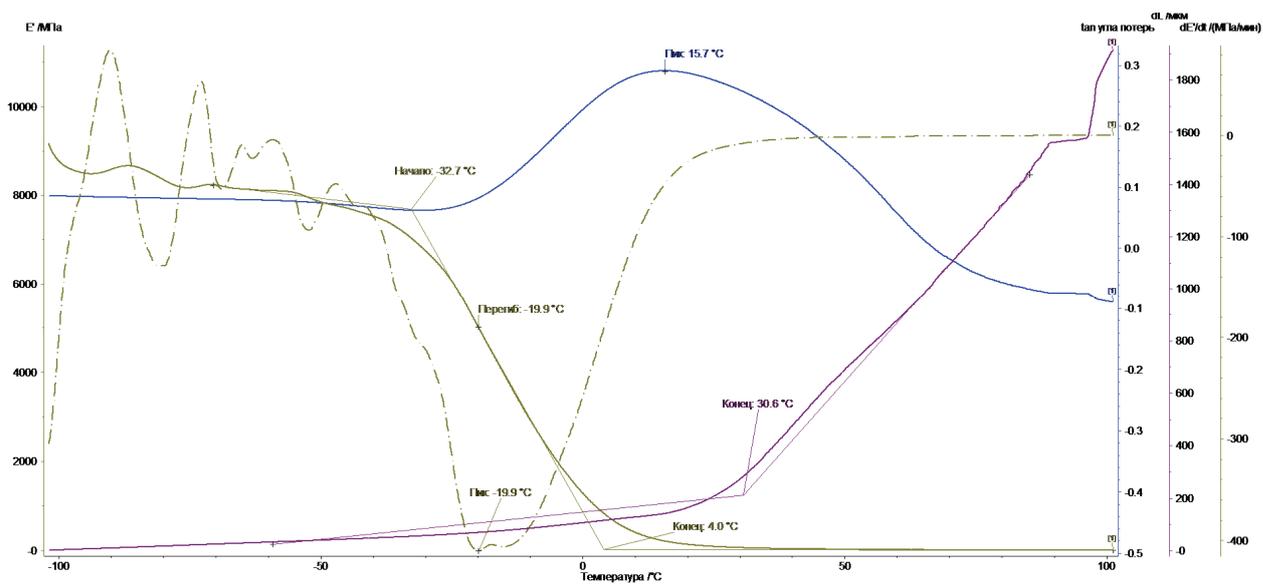


Рисунок 3.23 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного дифеноксиэтилсебагинатом

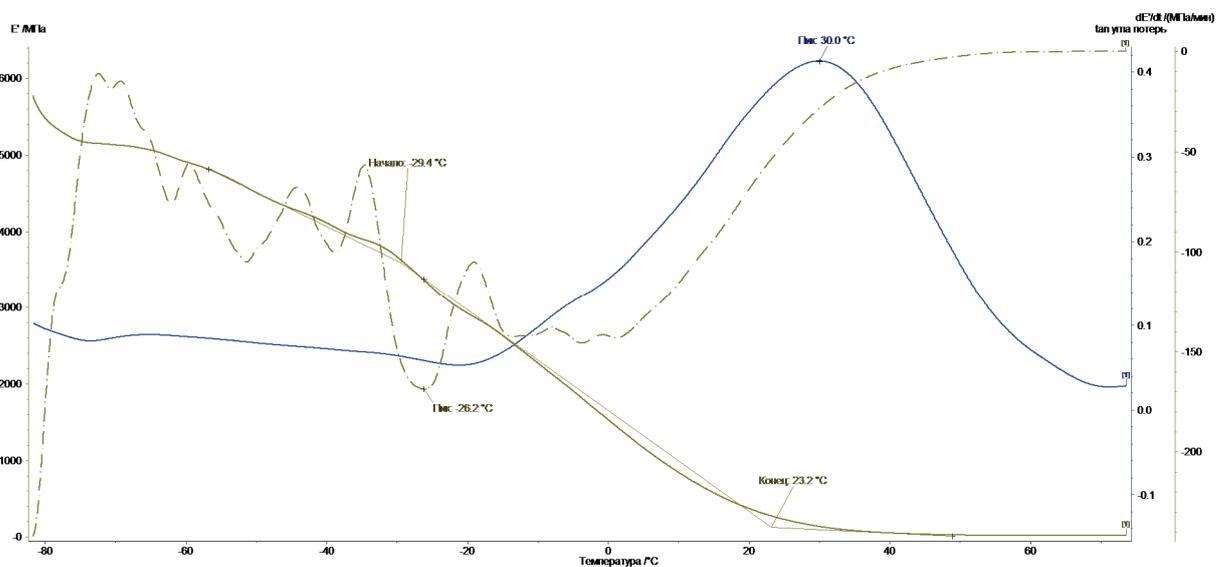


Рисунок 3.24 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДОФ

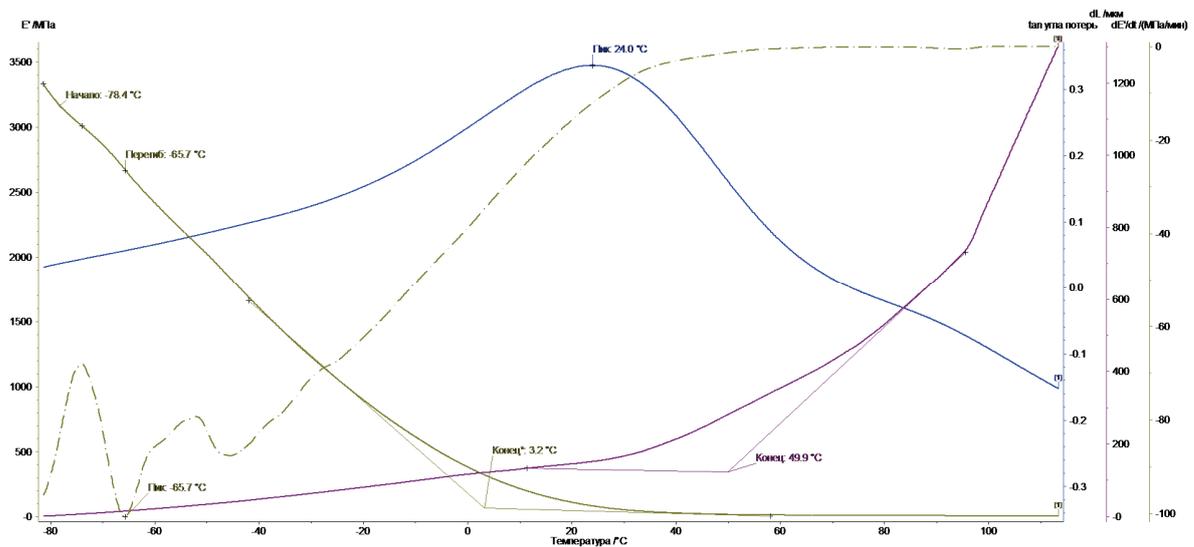


Рисунок 3.25 – Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДОА

На всех графиках наблюдаются единичные переходы тангенса угла механических потерь  $tg\delta$ , что свидетельствует об однородности полученной системы и отсутствии второй несовместимой компонентной фазы. Следует отметить при этом, что строение пластификатора оказывает значительное влияние на температурные переходы ПВХ-пластиката (Таблица 3.9).

Переход полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое является основным релаксационным процессом, проявляющимся в главной релаксационной области ( $\alpha$ -релаксация). Между этими двумя состояниями существует условная граница – температура стеклования  $T_{ст}$ . При этой температуре замораживается движение сегментов полимерных молекул. Тангенс угла механических потерь  $tg\alpha$  между напряжением и деформацией является отношением модуля потерь к модулю упругости, измеренных при деформациях растяжения, и, также является мерой энергии рассеиваемой системой при приложенных нагрузках [111].

Таблица 3.9 – 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	$T_{tg\delta max}$ , °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;  $T_l$  – температура изменения относительного удлинения образца при нагреве;  $T_k - T_n$  – интервал температур, в котором наблюдается область  $\alpha$ -релаксации;  $E$  – модуль упругости.

Увеличение температуры полимерного материала вызывает его размягчение и уменьшение динамического модуля упругости  $E'$ . Существенные изменения в зависимости механических свойств от температуры связаны с термическим переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное.

Исследование термомеханических характеристик ПВХ-пластикатов показало, что для образцов, содержащих ДФЭГ, ДФЭА, БФЭА, ДФЭАз, ДФЭС переход в область высокоэластичного состояния наблюдается выше температуры стеклования, которая была определена как первая производная  $E' = f(t)$  и равна 11 °С,

7,4 °С, 3,3 °С, минус 14,6 °С и минус 19,9 °С соответственно. Для ПВХ, пластифицированного ДБЭГ, ДБЭА, ДБЭАз, ДБЭС, температура стеклования составляет минус 37,1 °С, минус 29,4 °С, минус 38,3 °С и минус 39,6 °С соответственно. ПВХ пластикат, содержащий ДОФ характеризуется температурой стеклования равной минус 26,2 °С, содержащий ДОА – минус 47,7 °С.

Заметное влияние оказывает структура синтезированных пластификаторов на модуль упругости ПВХ-пластиката, измеренный в начале динамических механических испытаний. Практически во всех случаях для дибутоксиэфиров эти значения выше, чем для дифеноксиэфиров и порядок их находится на уровне ПВХ-пластиков, содержащих ДОФ или ДОА.

ПВХ-композиции, пластифицированные дибутоксиэфирами характеризуются большей разницей температур от начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое до его окончания, в сравнении с образцами, содержащими дифеноксиэфиры. Так, для ДБЭГ, ДБЭА, ДБЭАз, и ДБЭС эти значения составляют 79,3 °С, 75,9 °С, 59,4 °С и 81,9 °С соответственно, для ДФЭГ разница  $T_k - T_n$  равна 43,7 °С, для ДФЭА = 40,4 °С, для ДФЭАз = 36,6 °С и для ДФЭС = 36,7 °С. Снижение разницы между температурой начала стеклования полимера и ее окончанием показывает, что «размораживание» молекулярной подвижности основных сегментов макромолекул происходит в более узком температурном диапазоне.

Пластификаторы действуют посредством разрушения вторичных связей, удерживающих полимерные цепи вместе, и образования относительно более слабых связей полимер–пластификатор и, таким образом, придают подвижность полимерной цепи и/или ее сегментам.

Межмолекулярные взаимодействия являются функциями межатомных расстояний между молекулами, в случае с ПВХ между положительно заряженным атомом углерода рядом с атомом хлора полимера  $C(-Cl)$ , и отрицательно заряженным атомом карбонильного кислорода пластификатора  $O(-C)$ , следовательно, длина алкильной цепи, строение молекулы пластификатора оказывает значительное влияние на эффективность действия пластификатора [106].

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 феноксиэтиловых фрагмента, затрудняют сегментальную подвижность макромолекул полимера, особенно при низких температурах. Так температура стеклования ПВХ, пластифицированногоДФЭГ, обладающим наименьшей молекулярной массой наиболее высокая – полимер стеклется при 11 °С. С повышением молекулярной массы дифеноксифиров и увеличением длины алкильной цепи между феноксиэтиловыми фрагментами температура стеклования снижается до области отрицательных температур. Линейные дибутоксифиры позволяют получить полимерные материалы с температурой стеклования ниже минус 37 °С, что несколько выше, чем обеспечивает ДОА, но заметно ниже, чем позволяет достичь ДОФ. Таким образом, при замене ароматического кольца в структуре пластификатора алифатической группой улучшается общая подвижность молекулы, что оказывает влияние на температурные переходы ПВХ-пластиката.

Основным назначением пластификаторов является получение эластичных полимерных материалов. Эффективность действия пластификатора можно оценить по влиянию его на твердость ПВХ-пластиката измеренную при температуре (23±2) °С. Количественно эффективность пластификатора можно определить, как «фактор замещения» – сколько пластификатора должен содержать ПВХ-пластикат для достижения такой же твердости, которую обеспечивает широко применяемый в промышленности ДОФ [10].

Фактор замещения можно рассчитать по формуле (3.10):

$$\text{Фактор замещения} = \frac{\text{Содержание пластификатора, масс. ч.}}{\text{Содержание ДОФ, масс. ч.}} \quad (3.10)$$

Для оценки эффективности пластифицирующего действия синтезированных пластификаторов изучено их влияние на твердость ПВХ-пластиката в широком диапазоне дозировок (Рисунок 3.26).

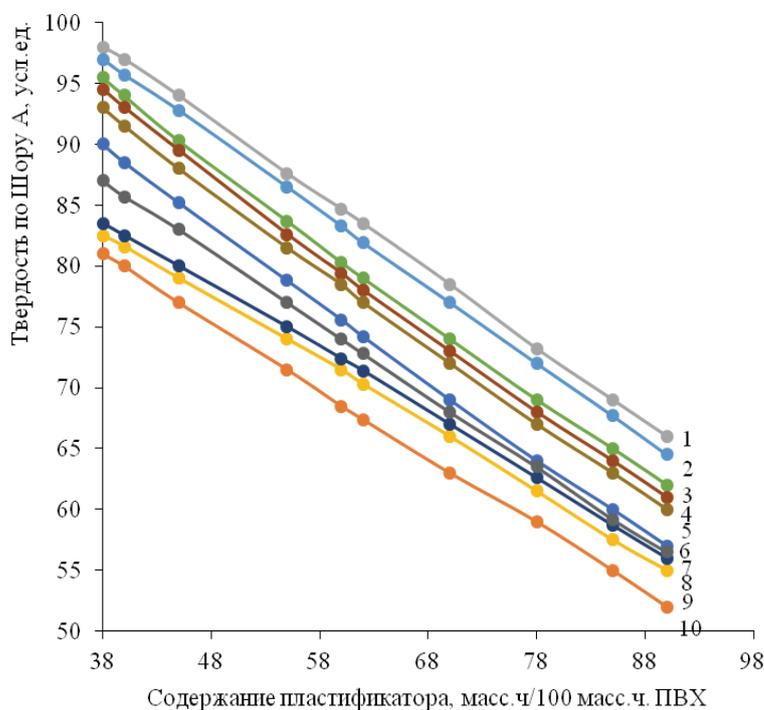


Рисунок 3.26 – Зависимость твердости ПВХ-пластикатов от содержания пластификаторов: 1 – ДФЭГ; 2 – ДФЭА; 3 – ДФЭАз; 4 – ДФЭС; 5 – ДФЭС; 6 – ДФЭС; 7 – ДФЭС; 8 – ДФЭС; 9 – ДФЭС; 10 – ДФЭС

На основании полученных данных определено количество пластификатора, которое должен содержать ПВХ-пластикат для достижения твердости по Шору шкала А 70 усл. ед. и рассчитаны их факторы замещения по отношению к ДФЭ (Таблица 3.10).

Видно, что химическое строение исследуемых пластификаторов оказывает существенное влияние на их эффективность. Для достижения твердости пластиката равной 70 усл. ед. ДФЭ требуется 68 масс.ч. /100 масс.ч. ПВХ, в то время как для обеспечения такой же твердости необходимо 83 масс.ч. ДФЭГ или 76 масс.ч. ДФЭА. Факторы замещения показывают, что дифеноксиэфиры менее эффективны, чем дибутоксиэфиры. Так, для достижения такой же твердости,

которая достигается с ДОФ потребуется вводить ДФЭГ больше на 22%, ДФЭА – на 19%, БФЭА – на 12%, а ДФЭАз на – 9%.

Таблица 3.10 – Эффективность пластифицирующего действия синтезированных пластификаторов

Пластификатор	Фактор замещения
ДБЭГ	0,84
ДФЭГ	1,22
ДБЭА	0,91
ДФЭА	1,19
БФЭА	1,12
ДБЭАз	0,94
ДФЭАз	1,09
ДБЭС	0,98
ДФЭС	1,07

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. По эффективности пластифицирующего действия исследуемые пластификаторы можно расположить в следующий ряд:

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

### *3.2.3 Исследование влияния сложных эфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиэтилированных спиртов на УФ-стойкость и термостабильность ПВХ-материалов*

При ультрафиолетовом облучении, нагреве, сдвиговых напряжениях, а также в присутствии кислорода и влаги ПВХ подвергается очень быстрому

процессу дегидрохлорирования и перекисного окисления с образованием полиеновых структур. При этом с увеличением последовательностей двойных связей цвет полимера меняется с белого на желтый, коричневый и, наконец, на черный и свойства материала ухудшаются.

На практике для повышения устойчивости полимерных материалов к ультрафиолетовому излучению в их состав добавляют специальные УФ-стабилизаторы и УФ-адсорберы. Однако важное значение имеет также устойчивость к световому воздействию основных компонентов ПВХ-пластиката.

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  $550 \text{ Вт/м}^2$  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 цветовом пространстве  $L^*a^*b^*$  цветовые градации определяются:  $L^*$  – для яркости;  $a^*$  – для градации красно-зеленых тонов;  $b^*$  – для градации желто-синих тонов.

Изменение цвета рассчитывали по формуле (3.11):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.11)$$

Приведенные результаты показывают, что ПВХ-пластикат, полученный с феноксиэфирами, более устойчив к УФ облучению, чем с бутоксиэфирами (Таблица 3.11).

Тип пластификатора оказывает влияние на термостабильность ПВХ-пластиката и изменение его цвета при высокотемпературном нагреве (Таблица 3.12).

ПВХ-пластикат, содержащийДФЭГ,ДФЭА,БФЭА,ДФЭАз иДФЭС характеризуются более высокой термостабильностью и устойчивостью к изменению цвета при нагреве в сравнении с бутоксиэтиловыми эфирами.

Таблица 3.11 – Результаты испытаний ПВХ пленок на стойкость к УФ-излучению

Наименование пластификатора	До облучения			После облучения			Изменение цвета $\Delta E$
	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

Таблица 3.12 – 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 $180^\circ\text{C}$ в течение 50 мин, $\Delta E$	4,6	2,1	4,1	2,3	2,5	5,1	1,9	4,4	2,2

### 3.3 Добавки для огнестойких ПВХ-пластиков

Мировое производство полимерных материалов постоянно растет в связи с постоянным расширением ассортимента и областей их применения. В России после небольшого падения объемов производства в 2022 г. наблюдается восстановление рынка полимеров и прогнозируется его рост на 37% к 2028 году [112]. Существенным недостатком полимерных композиционных материалов, вызывающим ограничения в некоторых сферах применимости, является их повышенная горючесть. В настоящее время требования к пожарной безопасности изделий из полимерных материалов при использовании в быту, авиа- и автомобилестроении, строительстве постоянно ужесточаются, что определяет все большую важность повышения их огнестойкости.

Среди многотоннажных выпускаемых полимеров наименее горючим является ПВХ – в сравнении с полиолефинами он обладает значительно более высоким кислородным индексом, равным 47%.

При введении пластификаторов в ПВХ-композиции для получения эластичных материалов горючесть полученных полимерных изделий существенно увеличивается, и, кислородный индекс может значительно снижаться [113]. При этом значительно возрастает образование дыма при пожарах, выделяются токсичные вещества и снижается видимость, что затрудняет эвакуацию людей из опасных зон и их вызывает их гибель.

Для повышения пожаробезопасности полимерных материалов используют антипирены – гидроксиды алюминия и магния, борат цинка, хлорпарафины и др. Одним из способов снижения горючести и дымообразующей способности ПВХ-пластиков является применение фосфатных пластификаторов [114].

Фосфорсодержащие добавки – практически единственные соединения, предотвращающие тление и уменьшающие возможность вторичного загорания полимера, благодаря тому, что карбонизированный фосфорсодержащий слой очень устойчив к длительному нагреванию [115, 116]. При этом происходит дезактивация активных центров окисления углерода.

В литературе подробно описаны методы получения фосфатных пластификаторов, однако сложные эфиры оксиэтилированных спиртов и фосфорной кислоты изучены недостаточно [117].

Ассортимент выпускаемых отечественной промышленностью пластификаторов со специальными свойствами весьма ограничен и в этой связи синтез новых эфиров фосфорной кислоты с целью расширения ассортимента добавок, снижающих дымообразование и горючесть ПВХ-материалов является важной и актуальной задачей.

### 3.4 Синтез и исследование фосфатных пластификаторов

#### 3.4.1 Синтез фосфорсодержащих эфиров оксиэтилированных спиртов

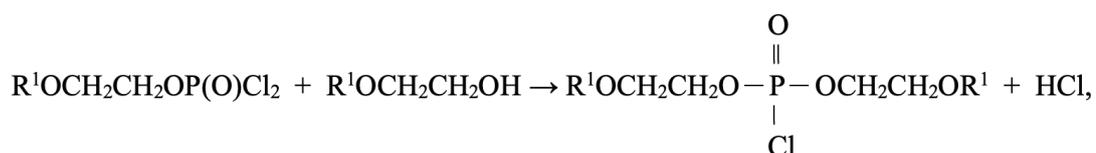
Синтез фосфорсодержащих эфиров проводили трехстадийной этерификацией в одном реакционном объеме.

На первом этапе получали моноэфир взаимодействием хлорокиси фосфора и оксиэтилированных спиртов – бутоксиэтанола или феноксиэтанола при эквимолярном соотношении исходных реагентов при температуре кипения реакционной массы:

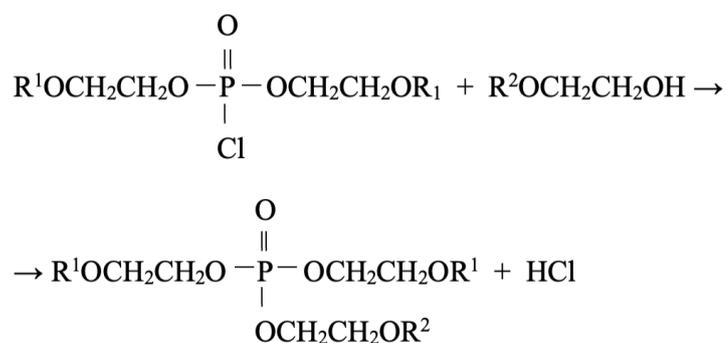


Избыток хлорокиси фосфора удаляли из зоны реакции барботированием реакционной массы газообразным азотом.

На второй стадии этерификацию моноэфира осуществляли соответствующим спиртом, для облегчения отгонки хлороводорода через реакционную массу пропускали азот.



далее проводили доэтерификацию промежуточного продукта избытком соответствующего спирта.



где  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2$ .

В результате были получены два соединения: бутоксиэтилдифеноксиэтилфосфат (БЭДФЭФ) и трифеноксиэтилфосфат (ТФЭФ). Выход фосфатов оксиэтилированных спиртов составил не менее 89 %.

Фосфаты оксиэтилированных спиртов представляют собой маслянистые жидкости желтого цвета, практически нерастворимые в воде. Полученные соединения характеризуются низким содержанием летучих веществ и остаточной кислоты, высокими температурами кипения и вспышки, и, по своим характеристикам значительных отличий от используемого в промышленности трикрезилфосфата (ТКФ) не имеют (Таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Физико-химические свойства фосфорсодержащих пластификаторов

Показатели	БЭДФЭФ	ТФЭФ	Трикрезилфосфат
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,0800	1,1009	1,174–1,195
Показатель преломления, n <sup>20</sup> <sub>d</sub>	1,4911	1,5100	1,5500
Кислотное число, мг КОН/г	0,10	0,08	0,08
Молярная масса, рассчитано	438	458	368
Температура кипения, °С	242	245	255
Температура вспышки, °С	225	226	228
Массовая доля летучих веществ, %	0,1	0,1	0,1
Выход, %	89,0	91,1	–

Для оценки эффективности полученных фосфорсодержащих пластификаторов исследовано их влияние на характеристики ПВХ-пластиката марки И40-13, состав которых приведен в Таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Рецептуры ПВХ-пластиката марки И40-13

Наименование компонентов	Серийная рецептура, % мас.	Разработанная рецептура пластиката, % мас.
ПВХ суспензионный, Кф=70	62,212	62,212
Диоктилфталат	27,39	17,39
Фосфатный пластификатор	–	10,00
Свинец сернокислый трехосновный	2,49	2,49
Дифенилолпропан	0,056	0,056
Мел тонкодисперсный	6,17	6,17
Кислота стеариновая	0,056	0,056
Кальций стеарат	1,261	1,261
Эпоксидированное соевое масло	0,365	0,365

Результаты испытаний новых синтезированных соединений БЭДФЭФ и ТФЭФ в сравнении с ТКФ, приведены в Таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Влияние пластификаторов на физико-механические характеристики и пожаробезопасность ПВХ-пластиката марки И 40-13

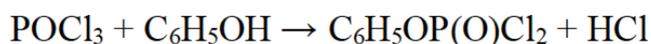
Наименование показателя	Основные характеристики			
	Серийная рецептура	ТКФ	БЭДФЭФ	ТФЭФ
Горючесть по кислородному индексу, %	23	32	34	35
Коэффициент дымообразования по ГОСТ 12.1.044-89, м <sup>3</sup> /м·кг	1070	560	500	520
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup>	203	198	209	213
Относительное удлинение, %	262	250	248	245

Частичная замена диоктилфталата разработанными нами фосфатными пластификаторами позволяет повысить значение показателя «Горючесть по кислородному индексу» с 23% до 34 и 35 % и снизить коэффициент дымообразования с 1070 до 500 и 520 м<sup>3</sup>/м·кг. Новые исследуемые пластификаторы позволяют в большей степени улучшить характеристики пожаробезопасности ПВХ-пластиката, в сравнении с ТКФ, обеспечивающего значение КИ равное 32% и коэффициент дымообразования – 560 м<sup>3</sup>/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.

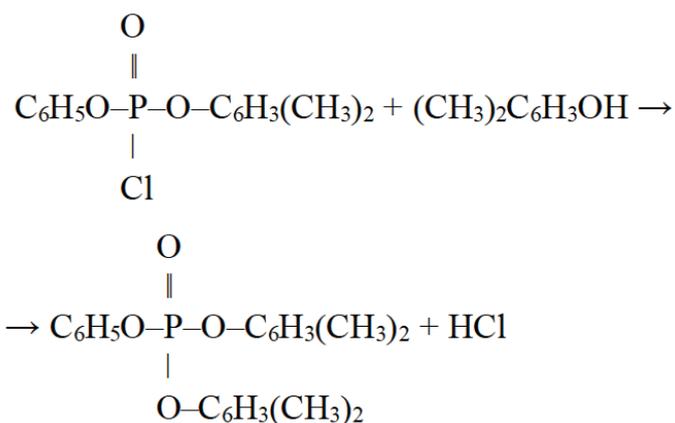
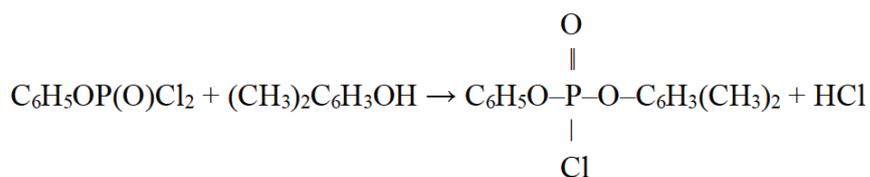
### 3.4.2 Синтез и исследование фосфата ароматического спирта

Синтез фенилдиоксиленилфосфата (ФДКсФ) проводили в две стадии:

– получение дихлорфенилфосфата:



– этерификацию полученного моноэфира фосфорной кислоты расчетным количеством ксиленола с получением желаемого диэфира:



В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, устройством для подвода инертного газа и обратным холодильником, соединенную с системой поглощения хлористого водорода, загружали по 1 моль оксихлорида фосфора, фенола и катализатора безводного хлористого магния. Затем реакционную массу нагревали до 120 °С и продували азотом для удаления воздуха. Температуру реакционной массы довели до 135 °С и выдерживали при этой температуре в течение двух–трех часов. Отгоняли оксихлорид фосфора при температуре 106 °С и остаточном давлении (0,14–0,40) атм. Затем дихлорфенилфосфат охлаждали до температуры (60–90) °С, постепенно в реакционную массу добавляли ксиленол до мольного соотношения дихлорфенилфосфат : ксиленол = 1:2,2 и нагревали до 135 °С. Температуру поддерживали в течение трех часов. Для облегчения отгонки HCl через реакционную массу медленно пропускали азот. Полученную реакционную массу промывали 3% раствором гидроксида натрия для удаления избытка ксилола, затем дистиллированной водой, фильтровали и сушили. Фенилдиксиленилфосфат получен с выходом 89,5%.

Фенилдиксиленилфосфат – вязкая жидкость желтого цвета, практически нерастворимая в воде, но растворимая в органических растворителях. Основные физико-химические свойства полученного соединения приведены в Таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Физико-химические свойства фенилдиксиленилфосфата

Наименование показателя	ФДКсФ	ТКФ
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,17	1,174–1,195
Показатель преломления, n <sup>20</sup> <sub>d</sub>	1,5560	1,5500
Кислотное число, мг КОН/г	0,1	0,08
Молярная масса, вычислено	382	368
Температура кипения, °С	260	255
Температура вспышки, °С	248	228
Массовая доля летучих веществ, %	0,1	0,1
Выход, %	89,5	–

ФДКсФ характеризуется низким содержанием летучих веществ и остаточной кислотности, температура кипения и вспышки превышают значения данных показателей для ТКФ. Основные физико-химические характеристики полученного соединения соответствуют стандартам по ГОСТ 5728-76 для промышленного пластификатора трикрезилфосфата.

Исследовано влияние ФДКсФ на характеристики ПВХ-пластиков марки И40-13, состав которых приведен в Таблице 3.14.

Полученные экспериментальные данные показывают, что ФДКсФ, улучшает характеристики пожаробезопасности ПВХ-пластиката (Таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Влияние пластификаторов на физико-механические характеристики и пожаробезопасность ПВХ-пластиката марки И 40-13

Наименование показателя	Основные характеристики		
	Серийная рецептура	ТКФ	ФДКсФ
Кислородный индекс, %	23	32	35
Коэффициент дымообразования по ГОСТ 12.1.044-89, м <sup>3</sup> /м·кг	1070	560	500
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup>	203	198	208
Относительное удлинение, %	200	250	247

Так, в сравнении с ТКФ синтезированный ФДКсФ позволяет повысить значение КИ с 32 до 35 %, снизить коэффициент дымообразования с 560 до 500 м<sup>3</sup>/м·кг. Введение в состав ПВХ-пластиката ФДКсФ не снижает физико-механические показатели полученного ПВХ-пластиката, они соответствуют требованиям ГОСТ 5960 для промышленной марки И40-13. По полученным результатам был разработан алгоритм для прогнозирования рецептуры ПВХ-пластиката.

Для обработки полученных экспериментальных данных были применены методы математического моделирования, а именно корреляционно-

регрессионный анализ и методы оптимизации. Эти методы широко используются в «науке о данных» (в профессиональной среде «data science») для структурирования и анализа существующей информации.

Изучаемая нами система «состав–свойство» является двумерной, поэтому достаточно рассмотреть влияние одного компонента на динамику физико-механических свойств.

Методами регрессионного анализа было установлено, что наиболее точно изменение свойств от изменения концентрации компонента описывает полином четвертой степени.

Таким образом, математическая модель, определяющая зависимость физико-механических свойств кабельного ПВХ-пластиката от содержания ФДКсФ на промежутке  $[0;100]$ , имеет следующий вид (3.12):

$$Y = a_1 + a_2x + a_3x^2 + a_4x^3 + a_5x^4, \quad (3.12)$$

где  $Y$  – физико-механическое свойство кабельного ПВХ-пластиката;

$x$  – ФДКсФ, %;

$a_i$  – параметры модели, рассчитанные методом наименьших квадратов,

$i = 1..5$ .

Результаты корреляционного и регрессионного анализа для полученных в результате эксперимента данных представлены в Таблице 3.18.

Полученный коэффициент детерминации (больше 0,7) подтверждает достоверность построенных зависимостей (3.12) с вероятностью 95% и применимость их для дальнейших исследований. Для более наглядного представления результатов моделирования (Таблица 3.18), были построены тренды (Рисунки 3.27–3.31).

Таблица 3.18 – Результаты статистического анализа

Наименование показателя	Параметры модели					Коэффициент детерминации
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	
Кислородный индекс, % не менее	32,049	-0,0425	0,0046	$-6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,94
Массовая доля HCl, выделяющегося при горении, %	22,996	0,1038	-0,0088	0,0002	$-8 \cdot 10^{-7}$	0,93
Относительное удлинение, %	249,88	0,1683	-0,0151	0,0003	$-1 \cdot 10^{-6}$	0,96
Удельная теплота сгорания, МДж/кг	19,724	-0,076	0,0006	$6 \cdot 10^{-6}$	$-6 \cdot 10^{-8}$	0,97
Дымообразование в камере по ГОСТ 12.1.044-89, м <sup>3</sup> /м·кг	557,88	0,6979	-0,1214	0,0024	$-1 \cdot 10^{-5}$	0,95

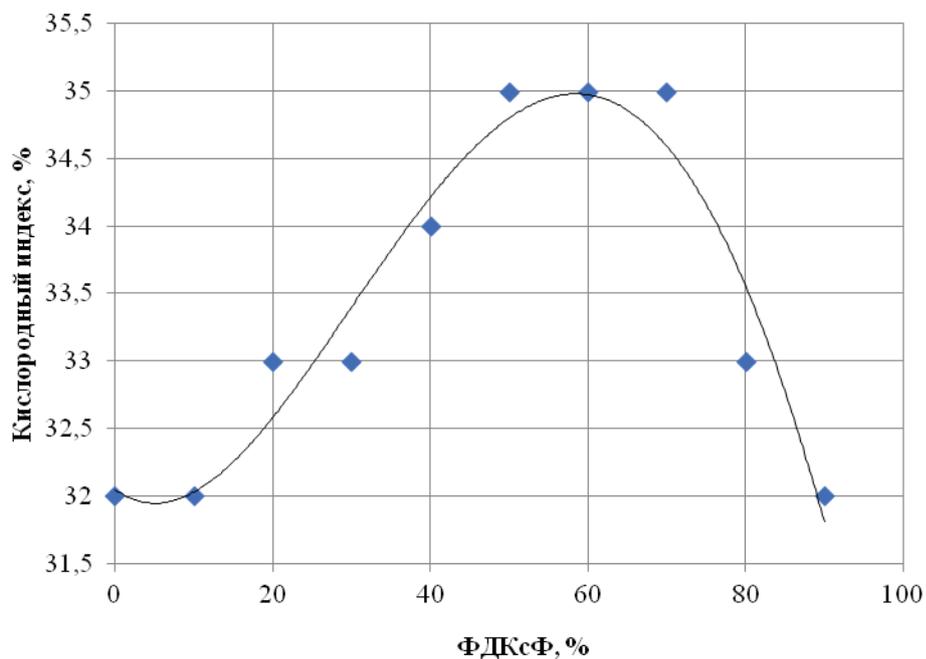


Рисунок 3.27 – Модель зависимости кислородного индекса и ФДКсФ

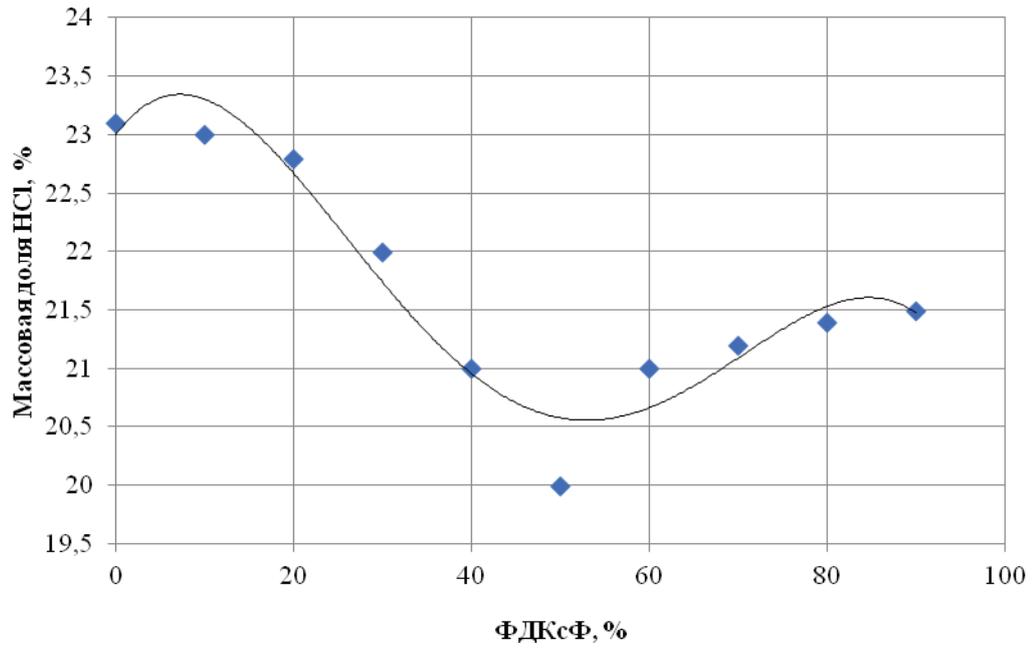


Рисунок 3.28 – Модель зависимости массовой доли НСІ и ФДКсФ

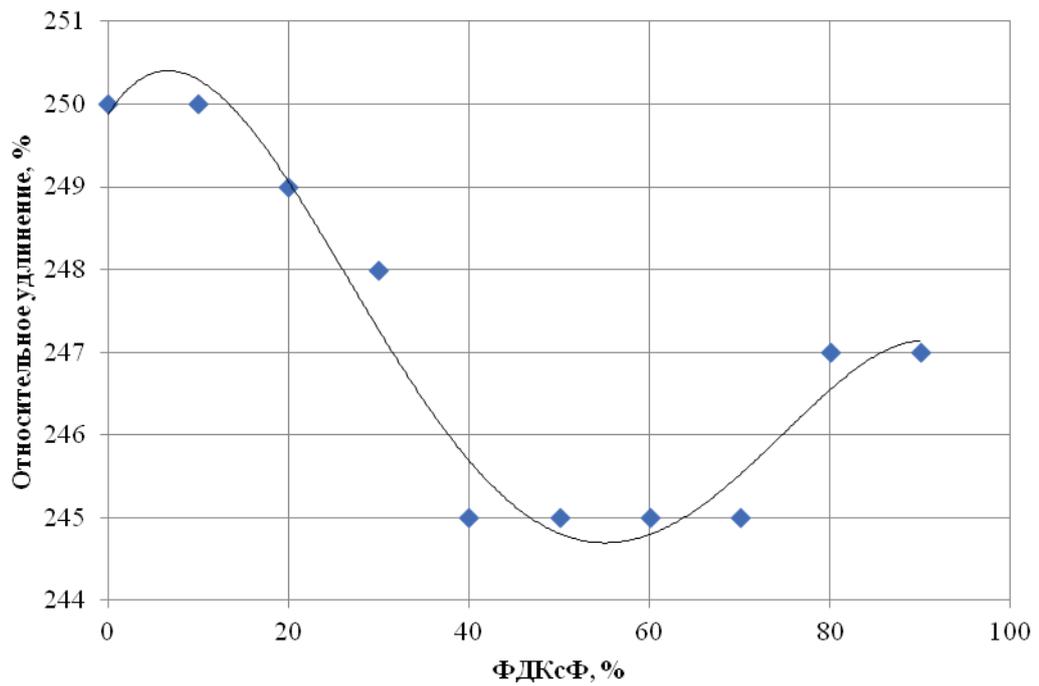


Рисунок 3.29 – Модель зависимости относительного удлинения и ФДКсФ

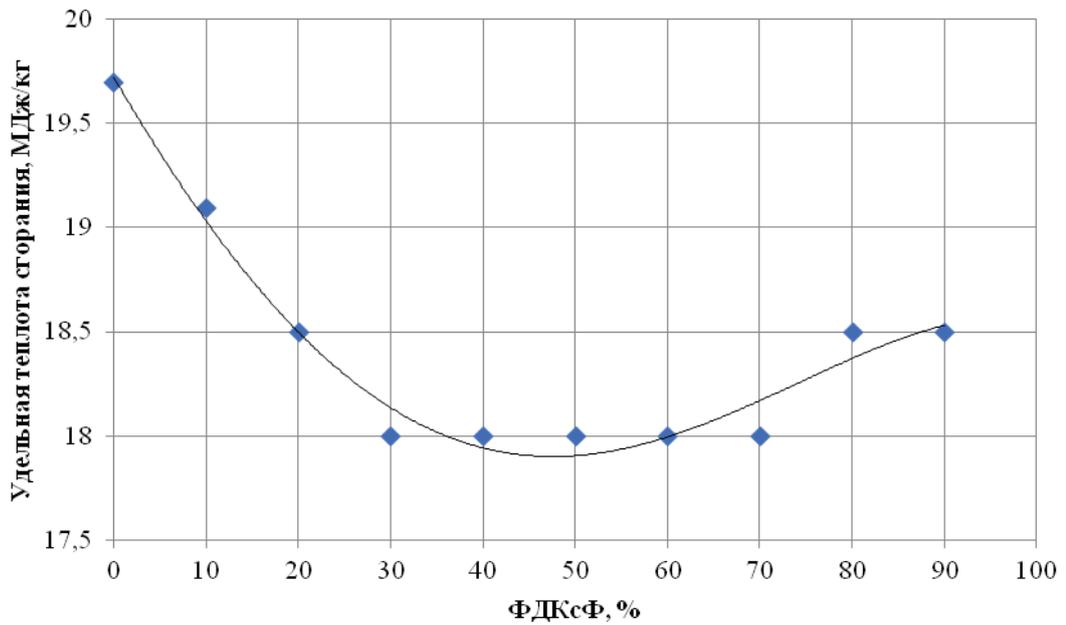


Рисунок 3.30 – Модель зависимости удельной теплоты сгорания и ФДКсФ

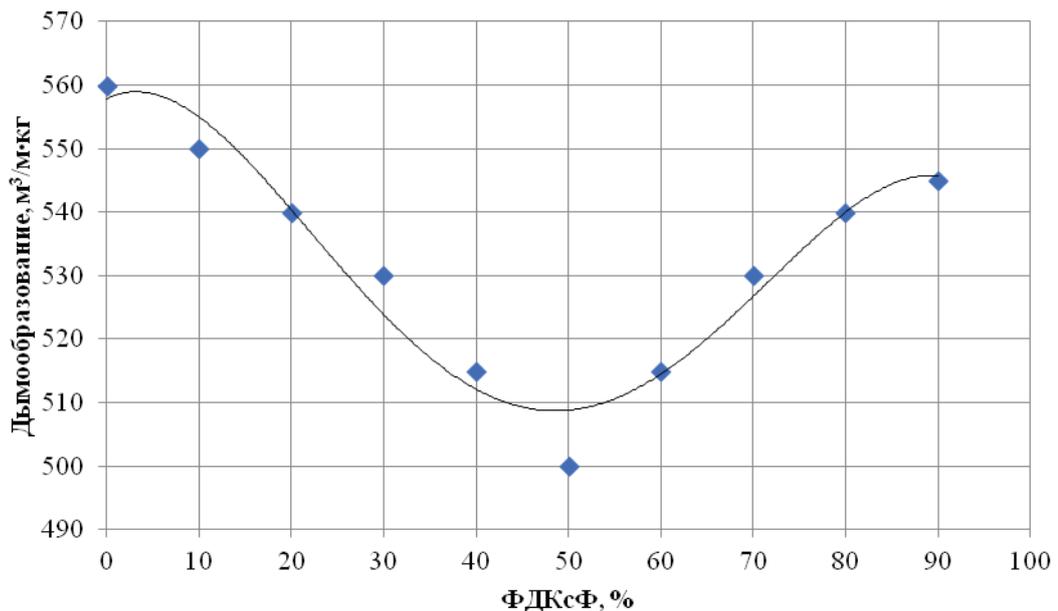


Рисунок 3.31 – Модель зависимости дымообразования и ФДКсФ

Для линейного и нелинейного программирования применяют численные методы определения экстремума (минимума или максимума) целевой функции, что позволяет решать задачи, связанные с управляемыми явлениями, и принимать оптимальное решение. В данной работе в качестве целевой функции использовали одну из полученных зависимостей физико-механических свойств кабельного

ПВХ-пластика от содержания ФДКсФ (3.12), остальные рассматривались в качестве ограничений.

Получена задача нелинейного программирования:

– целевая функция (3.13)

$$L = a_{11} + a_{12}x + a_{13}x^2 + a_{14}x^3 + a_{15}x^4 \rightarrow \max \text{ (кислородный индекс);} \quad (3.13)$$

– ограничения

$$\begin{cases} a_{21} + a_{22}x + a_{23}x^2 + a_{24}x^3 + a_{25}x^4 \leq 20 \text{ (для массовой доли HCl),} \\ a_{31} + a_{32}x + a_{33}x^2 + a_{34}x^3 + a_{35}x^4 \leq 245 \text{ (для относительного удлинения),} \\ a_{41} + a_{42}x + a_{43}x^2 + a_{44}x^3 + a_{45}x^4 \leq 18 \text{ (для удельной теплоты сгорания),} \\ a_{51} + a_{52}x + a_{53}x^2 + a_{54}x^3 + a_{55}x^4 \leq 500 \text{ (для дымообразования).} \end{cases} \quad (3.14)$$

Все расчеты проводились с помощью инструмента «Поиск решения» (Рисунки 3.32, 3.33). Данный инструмент является дополнительной надстройкой табличного процессора MS Excel 2010. Его высокая эффективность обусловлена слиянием программы оптимизации и табличного документа. По разработанному алгоритму для прогнозирования рецептуры ПВХ-композиции были получены следующие данные (Таблица 3.19).

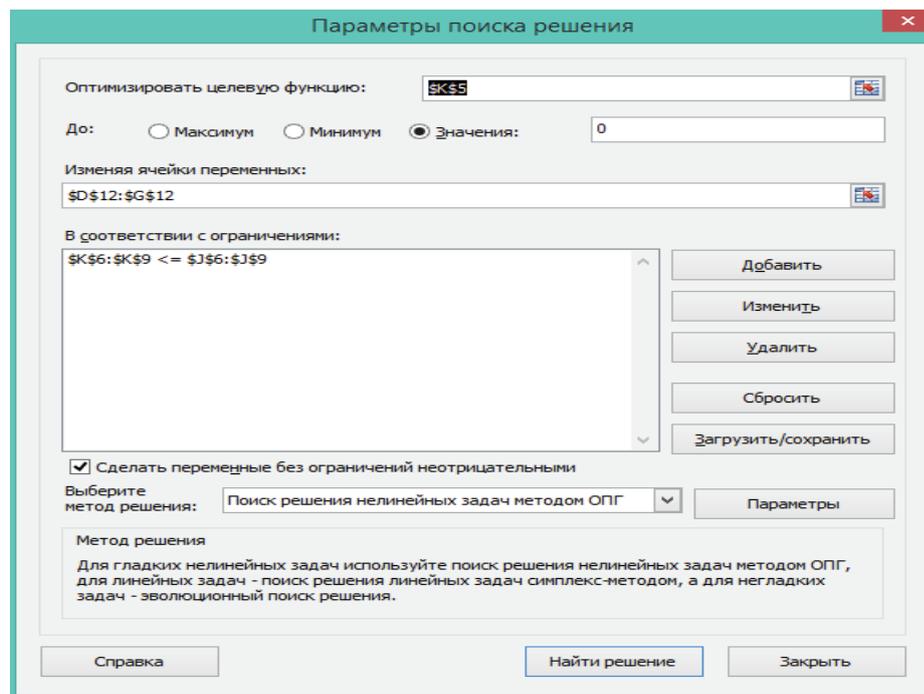


Рисунок 3.32 – Параметра поиска решений

№	Наименование показателя	Параметры модели					Коэффициент детерминации	свободные коэффициенты		
		$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$				
1	Кислородный	32,049	-0,0425	0,0046	-6E-05	2E-07	0,94	-2,951	35	
2	Массовая доля HCl	22,996	0,1038	-0,0088	0,0002	-8E-07	0,93	2,996	20	18,50239
3	Относительное	249,88	0,1683	-0,0151	0,0003	-1E-06	0,96	4,88	245	241,667
4	Удельная теплота	19,724	-0,076	0,0006	6E-06	-6E-08	0,97	1,724	18	16,50154
5	Дымообразование	557,88	0,6979	-0,1214	0,0024	-1E-05	0,95	57,88	500	458,3043

Рисунок 3.33 – Решение в MS Excel 2010

Таблица 3.19 – Результаты математического прогнозирования рецептуры ПВХ-пластиката

Наименование показателя	Основные характеристики				
	Норма для И 40-13	ТКФ	60% ТКФ + 40% ФДКсФ	55% ТКФ + 45% ФДКсФ	50% ТКФ + 50% ФДКсФ
Кислородный индекс, % не менее	23	32	34	34	35
Массовая доля HCl, выделяющегося при горении, %	36,7	23,1	21,0	21,0	20,0
Относительное удлинение, %	200	250	245	245	245
Удельная теплота сгорания, МДж/кг	25,8	19,7	18,0	18,0	18,0
Горючесть, метод А, с, не более	30	21	20	20	20
Дымообразование в камере по ГОСТ 12.1.044-89, м <sup>3</sup> /м·кг	1070	560	515	508	500

Приведенные в Таблице 3.19 результаты математического прогнозирования рецептуры ПВХ-пластиката показывают, что полученные данные отлично вписываются в пределы измерения характеристик.

Разработанный состав (50% ТКФ + 50% ФДКсФ) по таким показателям как, кислородный индекс, коэффициент дымообразования, горючесть превосходит промышленный антипирен трикрезилфосфат и по физико-механическим характеристикам обеспечивает соответствие ПВХ-пластиката нормам для марки И40-13. Кроме того, предварительные исследования подтвердили отсутствие токсического воздействия эмульсии ФДКсФ на тест-растения. ТКФ относится ко 2 классу опасности.

Результаты испытаний синтезированных фосфорсодержащих пластификаторов в кабельных ПВХ-пластикатах показывают достаточно высокую эффективность при пластификации поливинилхлорида и, с учетом этого фактора, рекомендуются для широких испытаний.

### **Выводы по главе 3**

Нами получены новые бесфталатные сложные эфиры оксиэтилированных спиртов и двухосновных карбоновых кислот, исследованы их физико-химические свойства и оценена возможность использования их при получении различных поливинилхлоридных материалов, обладающих улучшенными свойствами.

С целью расширения ассортимента отечественных добавок, снижающих дымообразование и горючесть ПВХ-материалов, нами получены новые пластификаторы – сложные эфиры фосфорной кислоты.

## **ГЛАВА 4 ИСПЫТАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ В РЕЦЕПТУРАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ**

### **4.1 Исследование влияния синтезированных пластификаторов и наполнителей на свойства ПВХ-пластикатов**

Одним из эффективных методов снижения пожарной опасности полимерных материалов является применение минеральных наполнителей в сочетании с фосфор- или хлорсодержащими пластификаторами. Наполнители вызывают изменения надмолекулярной структуры и свойств на границе полимер-наполнитель, оказывают влияние на процессы, протекающие при горении полимерных композиционных материалов. Характер этого влияния зависит от содержания и химической природы наполнителя, его дисперсности, обработки и других факторов [118].

Перспективным методом снижения показателей пожарной опасности ПВХ-материалов является введение в композиции доступных и недорогих природных силикатов, которые снижают горючесть полимерных материалов, воспламеняемость, дымообразующую способность и токсичность продуктов их горения [119, 120]. Введение некоторых минеральных наполнителей в пластикаты ПВХ позволяет в значительной мере увеличить эндотермический эффект и, соответственно, время достижения максимальной температуры дымовых газов, уменьшить теплоту сгорания материала и дымообразование [121, 122].

Для улучшения совместимости наполнителя неорганической природы с полимером в первую очередь их смешивают с органическими кислотами или их солями. Так, обработку поверхности мела стеариновой кислотой необходимо проводить при нагревании, так как при этих условиях происходит взаимодействие поверхностных слоев наполнителя и образуется тонкая пленка стеарата кальция, снижающая гидрофобность поверхности границы раздела смешиваемых компонентов. В результате наполнитель служит дополнительным стабилизатором,

обеспечивающим более высокую термостабильность изделий из ПВХ. Также значительно улучшаются механические свойства, такие как ударная вязкость, прочность на разрыв, прочность на изгиб и удлинение [123].

Все минеральные наполнители, используемые в полимерной промышленности можно условно разделить на две большие группы - «функциональные» и «экономические» наполнители. При этом к функциональным относят наполнители, которые могут не просто снижать стоимость, но и оказать влияние на свойства полимерного материала [124].

Создание рецептур ПВХ-пластиков, с изучением влияния различных наполнителей, позволяющих помимо удешевления придавать определенные свойства получаемым изделиям, представляет научный и практический интерес.

#### *4.1.1 Получение карбонатсодержащего наполнителя и изучение влияния его на свойства ПВХ-материалов и резиновых смесей*

Одним из актуальных направлений развития промышленности является получение сырьевых компонентов для полимерных материалов из возобновляемых источников сырья.

Нами изучена возможность расширения сырьевых ресурсов для получения карбонатсодержащего наполнителя, снижении его себестоимости и стоимости изделий с сохранением качества выпускаемой продукции использованием в качестве сырьевого источника карбонатсодержащего наполнителя – муки из скорлупы яиц, подвергнутой специальной обработке.

Обработку сырья осуществляли следующим образом. Скорлупу промывали водой и 5% раствором гидроксида натрия, обрабатывали ультразвуковым аппаратом в течение 2 ч, промывали водой до нейтральной среды. Затем скорлупу сушили при естественных условиях до влажности 40% мас. и затем в барабанной сушилке окончательно высушивали до влажности 1,5% мас. при 250–300 °С. Высушенную скорлупу дробили в дробилке до 1 мм, после чего сепарировали на сепараторе и фракцию менее 500 мкм измельчали на мельнице до фракции не

более 50 мкм. Для использования в качестве наполнителя для полимеров выделяли фракцию размером менее 15 мкм, смешивали с стеариновой кислотой и вновь обрабатывали ультразвуковым аппаратом в течение 2 ч. В Таблице 4.1 приведены характеристики полученного карбонатного наполнителя из скорлупы яиц в сравнении с природным мелкодисперсным мелом.

Таблица 4.1 Физико-химические характеристики карбонатов кальция

Наименование показателя	Наполнитель из скорлупы яиц	Мел природный тонкоизмельченный
Содержание CaCO <sub>3</sub> , % мас. в пересчете на CaO в золе	54,0	55,16
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2450	2700
pH водной вытяжки	7-8	9-10
Показатель преломления	1,55	1,6
Размер частиц, мкм (для полимеров)	1-80 (0,5-15)	1-50

Исследование термостабильности карбонатсодержащего наполнителя из скорлупы яиц производили методом термогравиметрии на приборе совмещенного термического анализа ТГА-ДСК -1 («Меттлер Толедо») в интервале температур 25–500 °С при скорости нагрева 5 град/мин (Рисунок 4.1).

Оценку термической устойчивости наполнителя проводили по параметрам:

- $T_n$  – температура, соответствующая началу снижения массы образца при нагреве, характеризующая присутствие в продукте летучих продуктов или выделение продуктов разложения;
- $T_{max}$  на ДТГ – значение, соответствующее пику на кривой ДТГ;
- $T_{max}$  на ДСК – значение, соответствующее пику на кривой ДСК;
- $\Delta m_{200}$  – снижение массы образца при нагреве до температуры 200°С, соответствующей температуре переработки ПВХ-композиций;
- остаток образца после нагрева до температуры 500 °С.

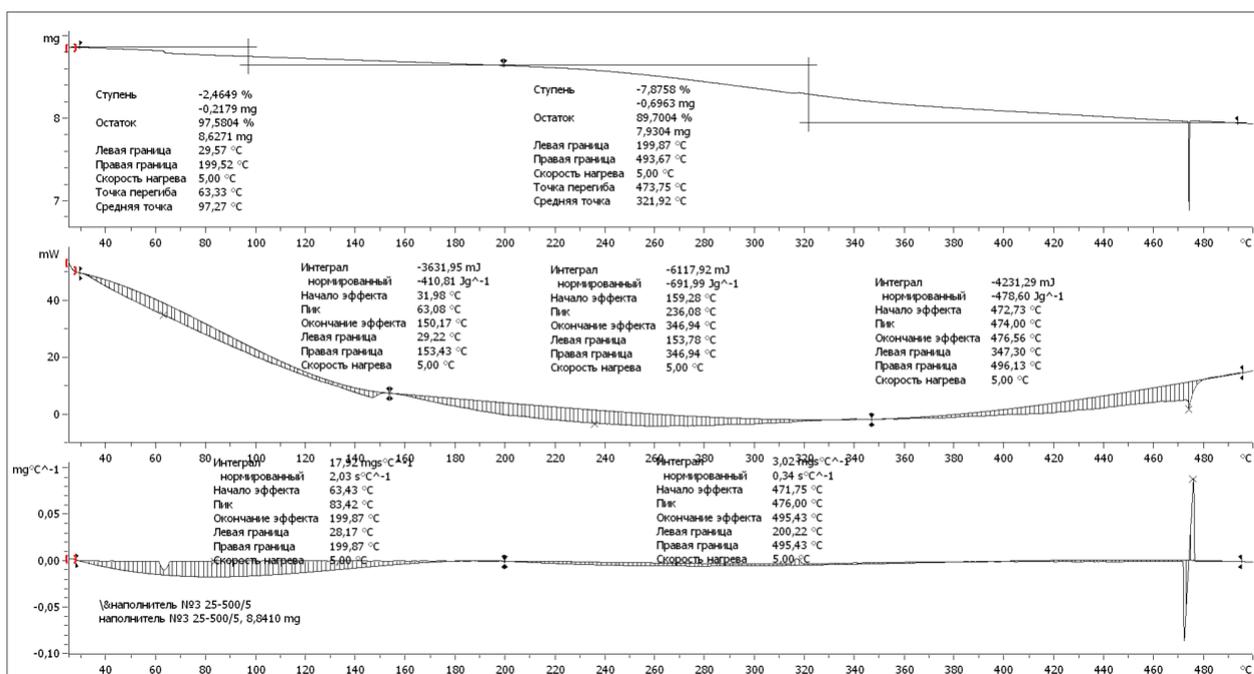


Рисунок 4.1 – Термограмма ТГА-ДСК карбонатсодержащего наполнителя, полученного из скорлупы яиц

Карбонатсодержащий наполнитель, полученный из скорлупы яиц характеризуется относительно высокой термической устойчивостью – изменение массы (разложение) его после нагрева до 500 °С составляет 2,46% (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Результаты компьютерной обработки ТГА–ДСК термограммы карбонатсодержащего наполнителя, полученного из скорлупы яиц

$T_n$ , °С	$\Delta m_{200}$ , %	$\Delta m_{500}$ , %	Остаток (500 °С), %	$T_{max}$ ДТГ, °С	$T_{max}$ ДСК, °С			
60	2,46	10,34	89	83,6	476	63,08	236,08	474

При его нагреве наблюдается плавное снижение массы и отсутствуют характерные ступени, соответствующие отдельным стадиям процесса. Снижение массы не сопровождается заметным тепловым эффектом.

Также проведен термический анализ ТГА-ДСК-1 («Меттлер Толедо») в интервале температур 25–500 °С при скорости нагрева 5 °С /мин ПВХ-пластиков следующего состава, масс. ч.: ПВХ С-7059М – 100; ДИНФ – 40;

карбонатсодержащий наполнитель, полученный из скорлупы яиц – 10; трехосновной сульфат свинца – 1; стеарат кальция – 0,5; трикрезилфосфат – 5 (Таблица 4.3). В качестве объектов сравнения использовали исходный ПВХ без добавок, а также пластифицированную ПВХ-композицию аналогичного состава, но без наполнителя.

Таблица 4.3 – Результаты компьютерной обработки ТГА-ДСК термограмм ПВХ-пластиков

Содержание наполнителя	$T_n$ , °С	$\Delta m_{200}$ , %	$\Delta m_1$ , %	$\Delta m_2$ , %	Остаток (500 °С), %	$T_{max}$ ДТГ, °С		$T_{max}$ ДСК, °С		
ПВХ-композиция без наполнителя	185	1,1	72,7	27,9	0	282	470	472		
ПВХ-композиция с наполнителем	181	1,3	68,1	22,5	9,3	278	484	485		
ПВХ	199	1,8	64,1	29,1	3,6	272	474	286	433	491

Установлено, что изученные пластифицированные ПВХ-композиции характеризуются более низкими значениями  $T_n$  по сравнению с исходным непластифицированным ПВХ. Это связано, по-видимому, с частичным испарением пластификатора из ПВХ-композиции при нагревании.

Значения  $T_n$ , полученные для ПВХ-композиций с наполнителем и без него близки и составляют 185 и 181 °С соответственно. Результаты ТГА анализа показали, что температурные параметры разложения изученных ПВХ-композиций близки. На кривой ТГ ПВХ-композиции, содержащей наполнитель, выделяются 2 ступени, соответствующие стадиям разложения продукта: на 1-й стадии – в интервале температур от  $T_n$  до 379 °С снижение массы составляет 68,1%, на второй – в интервале 397–495 °С масса снижается на 22,2%. Остаток после нагрева продукта до 500 °С составляет 9,3%.

Следует отметить, что температуры пиков на кривых ДТГ, соответствующие максимальной скорости разложения ( $T_{max}$  ДТГ) на 1 и 2 стадиях процесса, для рассмотренных ПВХ-композиций отличаются несущественно. Процесс разложения ПВХ-композиций на 1 стадии не сопровождается заметным тепловым эффектом, тогда как на 2 стадии процесса наблюдается выраженный экзотермический эффект.

В практическом отношении важна термическая устойчивость ПВХ-композиций в процессе их переработки при температурах 180–200 °С. Установлено, что в присутствии наполнителя, полученного из скорлупы яиц, значительного увеличения параметра  $\Delta m_{200}$  в этом температурном интервале не происходит.

Таким образом, термические характеристики изученных пластифицированных ПВХ-композиций, близки. Исследованный наполнитель приводит к некоторому понижению термических параметров  $T_n$  и  $\Delta m_{200}$ , но не оказывает существенного влияния на термическую устойчивость полимера.

Изучено влияние наполнителя, полученного из скорлупы яиц на показатели качества ПВХ-пластикатов (Таблица 4.4) и резиновых смесей (Таблица 4.5).

Использование нового карбонатсодержащего наполнителя в составе ПВХ-пластиката, позволяет получить материал, характеристики которого значительных отличий от наполненного мелом полимерного образца не имеют, но при этом обеспечивает несколько меньшую плотность пластиката, что позволит получать материалы и изделия с меньшим весом. Следует отметить также небольшое повышение технологических характеристик – термостабильности и текучести расплава.

Карбонатсодержащий наполнитель, полученный из скорлупы яиц, позволяет получить резиновую смесь, характеристики которой находятся на уровне контрольного образца, в составе которого используются цинковые белила.

Таблица 4.4 – Влияние состава на характеристики ПВХ-пластиката

Наименование компонента	Наполнитель из скорлупы яиц	Мел природный тонкоизмельченный
ПВХ С-7059М	100	100
Карбонатсодержащий наполнитель	10	10
Стеариновая кислота	2	2
ДОФ	40	40
Наименование показателя	Результаты испытаний	
Прочность при разрыве, МПа	23,4	23,1
Относительное удлинение при разрыве, %	267	260
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,3030	1,3110
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$6 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$
Показатель текучести расплава, $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $P=10$ кгс, г/10 мин	26,2	23,4
Термостабильность при 200 °С, мин	100	90
Горючесть по КИ, %	29	29

Таблица 4.5 – Влияние состава на характеристики резиновых смесей

Наименование компонента	Наполнитель из скорлупы яиц	Цинковые белила (контроль)
Каучук СКСМ	100	100
Наполнитель	5	5
Стеариновая кислота	2	2
Углерод технический	40	40
Сера	2	2
Наименование показателя	Результаты испытаний	
Сопротивление раздиру, кН/м	9,7	9,2
Условная прочность при разрыве начальная, МПа	2,0	1,8

Использование в качестве наполнителя из скорлупы яиц позволяет обеспечить экологическую безопасность материалов и изделий с содержанием данной добавки, снизить себестоимость получаемого материала, расширить сырьевые ресурсы для изготовления композиций с сохранением физико-механических, эксплуатационных и технологических характеристик получаемой композиции. Преимуществом карбонатсодержащего наполнителя является доступность, возобновляемость, экологическая чистота, простота технологии получения. Осуществляемая обработка наполнителя позволяет использовать его в полимерных и резинотехнических материалах с достижением необходимого уровня показателей качества готовых изделий.

#### *4.1.2 Исследование влияния вермикулита и фосфатного пластификатора на характеристики пожаробезопасности ПВХ-пластиков*

Исследовано влияние относительно дешевого природного силиката – вермикулита и нового фосфатного пластификатора на свойства ПВХ-пластиков.

Вермикулит – это минерал  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , обладающий слоистой структурой, образующийся из гидрослюд, главным образом, из флогопита и биотита, он состоит из тончайших пластинок (чешуек), разделенных между собой воздушными прослойками.

Данный минерал биостоек, химически инертен, не имеет запаха, не горит, обладает высокими адсорбционными и ионообменными свойствами, экологически чистый. При воздействии на вермикулит высоких температур и открытого огня не наблюдается выделения вредных веществ, влияющих на организм человека и окружающую среду [125].

Исследование термостабильности доломита и вермикулита производили методом термогравиметрии на приборе совмещенного термического анализа ТГА-ДСК-1 («Меттлер Толедо») в интервале температур 25–500 °С при скорости нагрева 5 град/мин, а также наполненные ПВХ композиции следующего состава,

масс.ч.: ПВХ С-7059М – 100; ДИНФ – 40; Наполнитель – 10; трехосновной сульфат свинца – 1; стеарат кальция – 0,5; трикрезилфосфат – 5.

Для доломита и вермикулита характерно плавное снижение массы при нагревании, при этом отсутствуют характерные ступени, соответствующие отдельным стадиям процесса (Рисунки 4.2, 4.3).

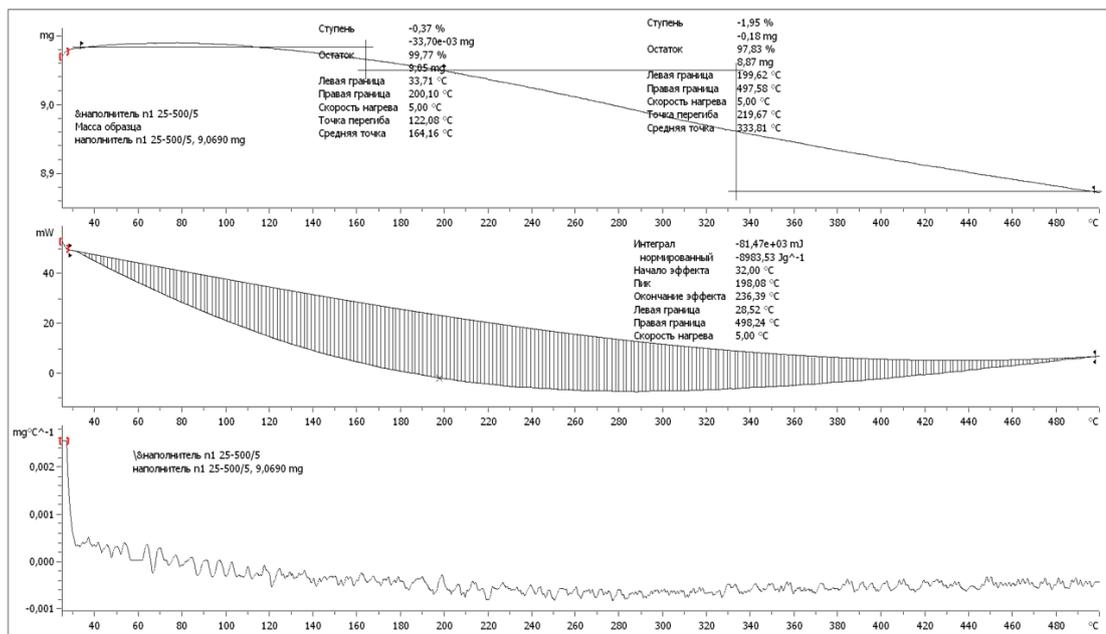


Рисунок 4.2 – Термограмма ТГА-ДСК доломита

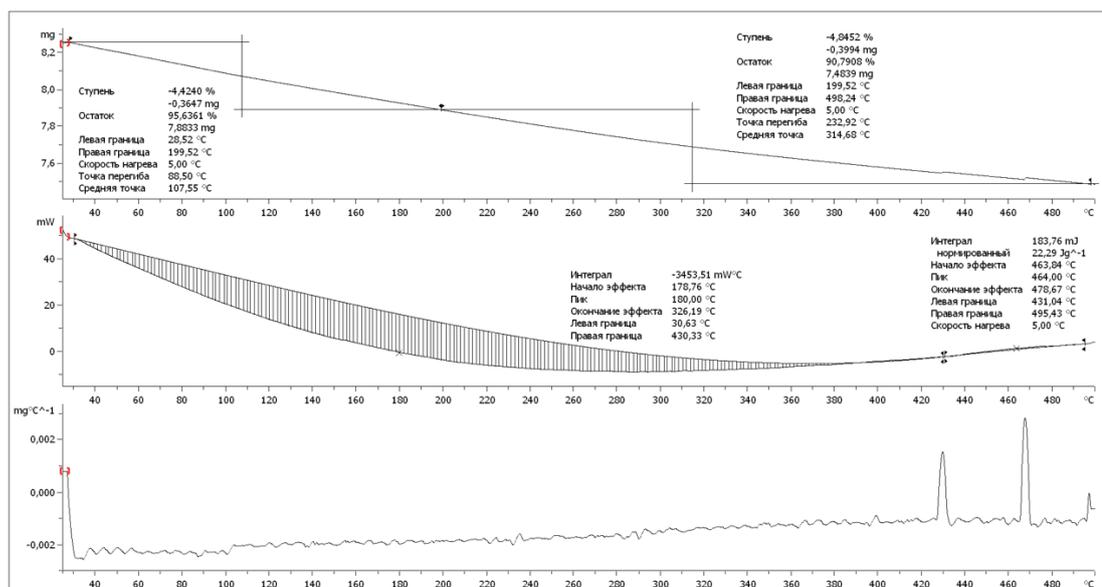


Рисунок 4.3 – Термограмма ТГА-ДСК вермикулита

Снижение массы не сопровождается заметным тепловым эффектом. Вероятно, это связано с тем, что доломит и вермикулит достаточно устойчивы при температурах до 500 °С и характеризуются малыми изменениями массы (2,32 и 8,99 %) (Таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Результаты компьютерной обработки ТГА-ДСК доломита и вермикулита

Наименование наполнителя	$T_n$ , °С	$\Delta m_{200}$ , %	$\Delta m_{500}$ , %	Остаток (500 °С), %	$T_{max}$ ДСК, °С	
Доломит	95	0,37	2,32	97,83	198,08	
Вермикулит	30	4,45	8,99	90,79	180	464

Для доломита и вермикулита характерно плавное снижение массы при нагревании, при этом отсутствуют характерные ступени, соответствующие отдельным стадиям процесса. Снижение массы не сопровождается заметным тепловым эффектом (Таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Результаты компьютерной обработки ТГА-ДСК термограмм ПВХ-пластиков

Содержание наполнителя	$T_n$ , °С	$\Delta m_{200}$ , %	$\Delta m_1$ , %	$\Delta m_2$ , %	Остаток (500°С), %	$T_{max}$ ДТГ, °С		$T_{max}$ ДСК, °С
ПВХ- композиция без наполнителя	185	1,1	72,7	27,9	0	282	470	472
Доломит	177	3,1	72,4	26,7	0,7	282	484	488
Вермикулит	183	4,0	66,9	26,1	3,9	280	443	477

При достижении температуры 500 °С ненаполненная ПВХ-композиция выгорает полностью, доломит увеличивает остаток при 500 °С до 0,7%, а вермикулит – до 3,9 %.

Таким образом, вермикулит может оказывать влияние на характеристики пожаробезопасности ПВХ-пластиков, поскольку увеличивает коксовый остаток при высокотемпературном воздействии.

Изучение влияния наполнителей и новых синтезированных пластификаторов ФДКсФ и БФЭА на свойства ПВХ-пластиков проводили на базовых композициях следующего состава, масс.ч.: ПВХ С-7059М – 100; ДИНФ – 33; бензилфеноксипропиладипинат – 7; ТОСС – 1; стеарат кальция – 0,5; фосфорсодержащий пластификатор – 5, наполнитель – 10.

Сравнение характеристик ПВХ пластиков, полученных с исследуемыми наполнителями, показывает, что вермикулит улучшает диэлектрические характеристики ПВХ пластика, снижает его горючесть и дымообразующую способность (Таблица 4.8).

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

Синтезированный новый пластификатор ФДКсФ в сравнении с ТКФ обеспечивает более высокие значения КИ и несколько меньшее образование дыма в условиях тления и горения.

Таким образом, полученные результаты исследований показывают возможность улучшения эксплуатационных характеристик ПВХ-пластиков с использованием природного силиката-вермикулита и ФДКсФ.

Таблица 4.8 – 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 <sup>3</sup>	1,3107	1,3115	1,3142	1,3448
ПТР, $T=190^{\circ}\text{C}$ , $P=10$ 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

#### 4.2 Испытания синтезированных пластификаторов в некоторых промышленных рецептурах ПВХ-пластиков

##### 4.2.1 Испытания пластификаторов дифеноксиэтиладипината, дибутоксидилазелаината в рецептуре ПВХ-пластика марки ИО 45-12

Проведены исследования по оценке эффективности применения дифеноксиэтиладипината, дибутоксидилазелаината в качестве пластификатора в рецептуре ПВХ-пластика марки ИО 45-12.

В Таблице 4.9 приведены результаты испытаний серийного образца ПВХ-пластика марки ИО 45-12, полученного с диоктилфталатом, и опытных,

полученного с ДФЭА и ДБЭАз, дозировка которых была подобрана с учетом фактора замещения.

Таблица 4.9 – 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	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{12}$
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 <sup>3</sup>	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
ПТР, $T=190$ °С, $P=10$ кгс, г/10мин	не нормир.		39,4	40,6	42,2
Твердость при 20 °С, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не более	11		8	10	7
Твердость при 70 °С, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не более	8		6	8	5

Результаты испытаний показали, что ПВХ-пластикат 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. Кроме того, ДБЭАз позволяет получить пластикат с несколько меньшей твердостью.

Полученные данные позволяют рекомендовать ДФЭА и ДБЭАз для использования в промышленном производстве ПВХ-пластикатов.

#### *4.2.2 Испытания новых фосфатных пластификаторов в рецептуре кабельного пластиката пониженной пожароопасности марки ППО 30-35*

Синтезированные фосфорсодержащие пластификаторы прошли испытания в промышленной рецептуре кабельного пластиката, пониженной пожароопасности марки ППО 30-35. В составе серийного пластиката применяетсякупаемый по импорту изодецилдифенилфосфат, с поставками которого в настоящее время имеются некоторые затруднения.

Фосфатные пластификаторы БЭДФЭФ, ТФЭФ, ФДКсФ вводили в рецептуру ПВХ-пластиката ППО 30-35 полностью заменяя изодецилдифенилфосфат в таком же количестве.

Во всех случаях при приготовлении и переработке ПВХ-композиций с использованием фосфатных пластификаторов технологических затруднений не возникало, при вальцевании образовывалась однородная масса, на поверхности валков лабораторных вальцов плейтинга и отложений не наблюдалось. Испытания на технологичность при переработке показали, что экструдированные жгуты пластиката обладают ровной, глянцевой поверхностью и в объеме не содержат поры.

Полученный ПВХ-пластикат по всем показателям соответствует требованиям нормативной документации (Таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Влияние фосфатных пластификаторов на показатели качества кабельного пластика марки ППО 30-35

Наименование показателей	Нормируемые значения	Фосфатный пластификатор			
		Серийный	БЭДФЭФ	ТФЭФ	ФДКсФ
Уд. объемное электр. 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 <sup>3</sup> , 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
при тлении	200	177	153	149	157
Количество 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
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
ПТР, г/10 мин ( $P=10$ кгс, $T = 190$ °С)	не норм.	70,5	78,3	81,4	75,6

Все фосфатные пластификаторы улучшают характеристики пожаробезопасности ПВХ-пластиков, а именно повышают значение КИ и снижают максимальную оптическую плотность дыма при тлении и горении.

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

#### **Выводы по главе 4**

В настоящее время наполненные пластмассы находят широкое применение благодаря возможности модификации свойств поливинилхлорида и снижению стоимости полимерных материалов. В кабельной промышленности особенно востребованы пластикаты пониженной горючести. Особенно эффективным методом снижения горючести полимерных материалов является применение минеральных наполнителей в сочетании с фосфорсодержащими пластификаторами.

Создание рецептур ПВХ-пластиков, изучение влияния различных наполнителей и пластификаторов, позволяющих помимо удешевления материалов целенаправленно придавать им специфические свойства, является весьма актуальной. Исследованы возможности практического применения наполнителей из доломита, вермикулита, муки из скорлупы яиц и пластификаторов дифеноксиэтиладипината, дибутоксиэтиллазелаината, бутоксиэтилдифеноксиэтилфосфата, трифеноксиэтилфосфата, фенилдиксиленилфосфата.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы новые бесфталатные пластификаторы – дифеноксиэтилглутарат, 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<ДФЭА<sub>3</sub><ДФЭС<ДОФ<ДБЭС<ДБЭА<sub>3</sub><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 дифеноксизтиладипината (ДФЭА), дибутоксизтилазелаината (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 фенилдиоксиленилфосфата 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).

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. URL: <https://www.rccnews.ru/ru/news/chemicals/2156/>
2. Fahmy M.M., Mohamed R.R., Mohamed N.A. Novel antimicrobial organic thermalstabilizerand Co-Stabilizer for rigid PVC // *Molecules.*– 2012.– V.17.– С. 7927-7940.
3. Мазитова А.К., Нафикова Р.Ф., Аминова Г.К. Пластификаторы поливинилхлорида.– Воронеж: ВГПУ, 2011.– Гл.XVII, Т.500.– С. 276-296.
4. Осипчик В.В. Материалы строительного назначения с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе наполненного ПВХ: Дис. ... канд. техн. наук.– МХТИ им. Д.И. Менделеева.– М., 1989.– 131 с.
5. Воронкова И.А., Белякова Л.К. Основные достижения в области производства и применения ПВХ // *Пластические массы.*– 1994.– №2.– С. 26-30.
6. Минскер К.С., Колесов С.В. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида.– М.: Наука, 1982.– 272 с.
7. Уилки Ч., Даниелс Ч., Саммерс Дж. Поливинилхлорид.– СПб.: Профессия, 2007.– 728 с.
8. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ.– М.: Научные основы и технологии, 2009.– 550 с.
9. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс.– М.: Химия, 2004.– 600 с.
10. Динь Ингок Хынг. Разработка ПВХ-материалов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами: Дис. ... канд. техн. наук.– РХТУ им. Д.И. Менделеева.– М., 2001.– 93 с.
11. Dalangol R. D., Francisquetti E. L., Santana R. M. C. Influence of alternative polymeric plasticizer to DOP in thermal and dynamic-mechanical properties of PVC // *Revista Matéria.*– 2022.– V.27, №.2.

12. Абдрахманова Л.К. Анализ проектов и совершенствование производства ди(2-этилгексил)фталатного пластификатора поливинилхлорида: Автореф. дисс.... канд. техн. наук.– Уфа, 2009.– 23 с.
13. Jamarani R., Erythropel H.C., Burkat D., Nicell J.A., Richard L. Leaskandilan M. Rheology of Green Plasticizer /Poly(vinylchloride) Blends via Time–Temperature Superposition // Processes.– 2017.– V.43, №5. doi:10.3390/pr5030043
14. Wypych G. Handbook of plasticizers.– Toronto: Published by ChemTec Publishing, 2004.– 687 p.
15. Готлиб Е.М. Пластификация полярных каучуков, линейных и сетчатых полимеров: монография.– Казань: Издательство Казанского государственного технологического университета, 2008.– 286 с.
16. Кулезнева В.Н., Гусева В.К. Технология переработки полимеров. Ч.1. Основы технологии переработки пластмасс.– М.: Химия, 2004.– 600 с.
17. Titow W.V. PVC technology. - 4th ed.– Elsevier applied science publishers LTD, 1984.– 1332 p.
18. Daniels P.H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction // J. Vinyl Additive Techn.– 2009.– V.15, №4.– 219 p. <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20211>
19. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов.– СПб.: Профессия, 2004.– 464 с.
20. Moheb-eldien saad Mandy. The Most Recent Hazards Of Phthalates That Threaten Food Safety And Human Health International // Journal of Medical Science and Clinical Inventions.– 2014.– Vol. 1.– issue 10.– Pp. 527-535.
21. Елагина А.Н., Николаев В.Г. Кабельные ПВХ пластикаты: проблемы и перспективы.– М.: ВНИИКП, 2007.– 46 с.
22. Фомин Д.Л. Модернизация рецептур негорючих поливинилхлоридных пластификатов // Вестник Казанского Технологического Университета.– 2012.– №18.– С. 107-109.

23. Маклаков А.И., Ченборисова Л.Я. Оценка характера пластификации поливинилхлорида методом ядерного магнитного резонанса // ДАН СССР.– 1965.– Т.165.– С. 868-870.
24. Седлис В.И., Лельчук Ш.Л. Поверхностная обработка пластмасс // Химия.– 1957.– №3.– С. 329-335.
25. Перепечко И.И., Ушаков Л.А., Барштейн Р.С. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол // Высокомолекулярные соединения.– 1972.– №3.– С. 35-39.
26. Тагер А.А. Ньютоновская вязкость и температура стеклования полистирола, пластифицированного эфирами ароматических дикарбоновых кислот // Высокомолекулярные соединения.– 1968.– №10.– С. 2278–2289.
27. Тагер А.А. Физикохимия полимеров.– М.: Химия, 1978.– 544 с.
28. Coltro L., Pitta J. B., Madaleno E. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC Films // Polymer Testing.– 2013.– V.32, №2.– Pp. 272–278.
29. Yang Liu, Rongchun Zhang, Xiaoliang Wang,, Pingchuan Sun, Wei Chena, Jianyi Shen, Gi Xue The strong interaction between poly(vinyl chloride) and a neweco-friendly plasticizer: A combined experiment and calculation study // Polymer.– 2014.– V.55, №12.– Pp. 2831-2840.
30. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров.– М.: Химия, 1982.– 196 с.
31. Тиниус К. Пластификаторы.– М.: Химия, 1964.– 915 с.
32. Журков С.Н. – В кн.: Высокомолекулярные соединения.– М.: АН СССР, 1945.– С. 66-73.
33. Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Каблов В.Ф., Огрель А.М. Техническая физика и химия эластомеров.– Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2001.– 87 с.
34. Наумова О.А. Теоретические основы получения полимерных композиционных материалов.– Красноярск: Издательство СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2023.– 80 с.

35. Тагер А.А. Успехи химии и технологии полимеров.– М.: Химия, 1975.– 248 с.
36. Ченборисова Л.Я. Пластификация ПВХ смесью диэфирного и полиэфирного пластификаторов // Пластические массы.– 1981.– №4.– С. 9-11.
37. Маклаков А.И., Ченборисова Л.Я. Оценка характера пластификации поливинилхлорида методом ядерного магнитного резонанса // ДАН СССР.– 1965.– Т.165.– С. 868-870.
38. Козлов П.В., Асимова Р.А., Перепелкин А.Н. Высокомолекулярные соединения.– 1962.– Т.4.– С. 124-129.
39. Козлов П.В., Русскова Е.Ф. / В книге: Высокомолекулярные соединения.– М.: АН СССР, 1952.– С. 44-50.
40. Тагер А.А. Термодинамика смешения полимеров и термодинамическая устойчивость полимерных композиций // Высокомолекулярные соединения.– 1977.– Т.19, №8.– С. 1659-1669.
41. Тагер А.А. Растворы высокомолекулярных соединений.– Москва; Ленинград: Госхимиздат, 1951.– 208 с.
42. Vera Koester, Plasticizers – Benefits, Trends, Health, and Environmental Issues, DOI: 10.1002/chemv.201500028, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015.
43. Tishkova J., V. Ch.-Bagdassarian T. Georgieva Migration of primary aromatic amines from polyamide kitchenware // Bulgarian journal of public health.– 2015.– Vol.7, №1.– Pp. 87-98.
44. Titow W.V. PVC technology. Fourth Edition. Elsevier Applied Science: Publishers LTD, 1984.– 1233 p.
45. Swan S.H. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans // Environmental Research.– 2008.– V.108.– Pp. 177-184.

46. Swan S.H., Liu F., Hines M., Kruse R.L., Wang C., Redmon J.B., Sparks A., Weiss B. Prenatal phthalate exposure and reduced masculine play in boys // *International Journal of Andrology*.– 2010.– V.33.– Pp. 259-269.
47. Matsumoto M., Hirata-Koizumi M., Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*.– 2008.– V.50.– Pp. 37-49.
48. Moheb-eldien M. The Most Recent Hazards Of Phthalates That Threaten Food Safety And Human Health // *International Journal of Medical Science and Clinical Inventions*.– 2014.– V.1, №10.– Pp. 527-535.
49. Шкаева И.Е., Солнцева С.А., Никулина О.С., Николаев А.И., Дулов С.А., Земляной А.В. Токсичность и опасность фталатов // *Токсикологический вестник*.– 2019.– №6.– С. 3-9.
50. URL: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do>.
51. Witold Brostow, Xinyao Lu, Allison T. Osmanson Nontoxic bio-plasticizers for PVC as replacements for conventional toxic Plasticizers// *Polymer Testing*.– 2018.– V.69.– Pp. 63-70.
52. Jamarani R., Erythropel H.C., Daniel Burkat, James A. Nicell, Richard L. Leask and Milan Maric Rheology of Green Plasticizer/ Poly(vinylchloride) Blends via Time–Temperature Superposition // *Processes*.– 2017.– V.5, №3.– 13 p. doi:10.3390/pr5030043
53. Vassilev D.S., Petkova N.T. Morphology of polyvinylchloride containing sucrose palmitate as bioplasticizer // *Plovdiv international scientific conference*.– 18-19 November 2016.– Pp. 374-378.
54. Zhang L., Zhang J., Ding X., Zhu J., Liu Y., Fan Y., Wu Y., Wei Y. Synthesis and Application of a New Environmental Friendly Plasticizer // *American Journal of Biomedical Science and Engineering*.– 2015.– №1.– Pp. 9-19.

55. Bocqué M., Voirin C., Lapinte V., Caillol S., Robin J.-J. Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties // *J. Polym. Sci.*– 2016.– V.54.– Pp. 11-33.
56. Balakrishnan B., Kumar D.S., Yoshida Y., Jayakrishnan A. Chemical modification of poly(vinyl chloride) resin using poly(ethylene glycol) to improve blood compatibility // *Biomaterials.*– 2005.– V.26.– Pp. 3495-3502.
57. Gil N., Negulescu I., Saska M. Evaluation of the effects of bio-based plasticizers on thermal and mechanical properties of poly (vinylchloride) // *J. Applied Polymer Science.*– 2006.– V.102.– Pp. 1366-1373.
58. Мазитова А.К., Нафикова Р.Ф., Аминова Г.К. Пластификаторы поливинилхлорида.– Воронеж: ВГПУ, 2011.– Гл. XVII, Т.500.– С. 276-296.
59. Тютюнников Б.Н. Химия жиров.– М.: Пищевая промышленность, 1974.– 448 с.
60. Любарева М.Л., Барштейн Р.С. Ферментативный катализ при синтезе сложных эфиров // *Пластические массы.*– 1987.– №7.– С. 30-31.
61. Дворкин В.В., Сорокина И.А., Барштейн Р.С. Механизм катализа реакции этерификации титансодержащими соединениями // *Пластические массы.*– 1987.– №7.– С. 24-25.
62. Робертс Дж. Основы органической химии.– М.: Мир, 1978.– 555 с.
63. Максименко Е.Г., Кирилович В.И., Куценко А.И. Катализаторы процесса производства сложноэфирных пластификаторов поливинилхлорида.– М.: НИИТЭХИМ, 1981.– 41с.
64. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии.– М.: Химия, 1991.– 448 с.
65. Рубинштейн Б.И., Леонтьев А.Я., Морозов Л.А., Уставщиков Б.Ф. Исследование кинетики реакции этерификации метакриловой кислоты метанолом в присутствии серной кислоты // *Нефтехимия.*– 1972.– Т.12, № 4.– С. 589-592.

66. Травень В. Ф. Органическая химия.– М.: Академкнига, 2005.– 582 с.
67. Chang-jiang, You. Изучение кинетики каталитической этерификации полиэтиленоксида акриловой кислотой // Polim. Mater. Sci. Technol.– 2004.– V.20, № 6.– Pp. 87-89.
68. Куценко А.И., Болотина Л.М., Нагаткина Г.Н., Сойнов С.Д. Исследование каталитической активности гидратированной  $TiO_2$  в реакции этерификации // Химическая промышленность.– 1972.– №3.– С. 22-23.
69. Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Козлова С.А., Нейман Н.С. Получение сложных эфиров на основе диоксановых спиртов – пластификаторов для поливинилхлоридных композиций // Журнал прикладной химии.– 2005.– Т.78, № 6.– С. 972- 976.
70. Булай А.Х., Слоним И.Я., Барштейн Р.С., Сорокина И.А., Горбунова В.Г. Взаимодействие тетрабутоксититана с компонентами реакционной системы процессов этерификации и переэтерификации // Кинетика и катализ.– 1990.– Т.31.– №3.– С. 598-604.
71. Патент №41029 Способ получения смешанных сложных эфиров / С.Х. Войнова, В.В. Минчева, Г.Д. Гиуоайка, К. Г. Георгиев, Л.И. Десив, К.И. Младенов, В.И. Берберски, Г.М. Стефанов, М.И. Милева // Оpubл. 30.04.1987.
72. Патент №265562 СССР. Spúsob pŕiprovì ftalovûch změkčjvadel s dokonaejšim vyuzitim katalyzátoru / Navrocic Jan Jiři, Kotulkova Svatova, Novrocikova Marta // Оpubл. 15.12.1989.
73. Патент №2053218 РФ. Способ получения сложных эфиров / О.К. Барашков, А.И. Сорокина, И.С. Калинина, С.А. Кононов // Оpubл. 27.01.1996.
74. Кузнецова Е.Л., Кирилович В.И., Максименко Е.Г. Исследование синтеза бутилбензилфталата с использованием методов планирования эксперимента // Пластические массы.– 1999.– №4.– С. 38.
75. Патент №2143421 РФ. Способ получения бутилбензилфталата / Ю.К.

- Дмитриев, Е.В. Шурупов, Р.Н. Загидуллин, Р.Ф. Нафикова, З.Г. Расулев, Н.А. Островский // Оpubл. 27.12.1999.
76. Патент №2064923 РФ. Способ получения пластификаторов поливинилхлорида / О.К. Барашков, И.А. Сорокина, В.С. Калинина, С.А. Кононов // Оpubл.10.08.1996.
  77. ГОСТ 14332-78 Поливинилхлорид суспензионный.– М.: ИПК Издательство стандартов, 1997.
  78. URL: [https://vekha.ru/stearat\\_kalciya](https://vekha.ru/stearat_kalciya)
  79. URL: <http://eng.gk-taurus.ru/catalog/stabilizatory/61>
  80. URL: <https://www.rushimset.ru/products/plastifikatory40/soevoe-maslo-epoksidirovannoe/>
  81. ГОСТ 12138-86 Дифенилолпропан технический.– М.: ИПК Издательство стандартов, 1999.
  82. ГОСТ 6484-96 Кислота стеариновая техническая.– М.: Издательство стандартов, 1997.
  83. ГОСТ 7568-88 Окись этилена.– М.: Издательство стандартов, 1988.
  84. ГОСТ 23519-93 Фенол синтетический технический.– М.: Издательство стандартов, 1997.
  85. ГОСТ 8728-88 Пластификаторы.– М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
  86. ГОСТ 18995.2-73 Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления.– М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.
  87. ГОСТ 18329-2014 Смолы и пластификаторы жидкие. Методы определения плотности.– М.: Стандартинформ, 2015.
  88. ГОСТ 14041-91 Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов при высокой 145 температуре у композиций и продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго красный.– М.: Издательство стандартов, 1992.
  89. ГОСТ 11583-74 Материалы полимерные строительные отделочные.

- Методы определения цветоустойчивости под воздействием света, равномерности окраски и светлоты.– М.: Издательство стандартов, 1988.
90. ГОСТ 24621-91 Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору).– М.: Издательство стандартов, 1992.
  91. ГОСТ 25265-91 (ИСО 4608-84) Пластмассы. ПВХ-смолы общего назначения. Определение поглощения пластификатора при комнатной температуре.– М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.
  92. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. Справочник. Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова.– СПб: ЦОП «Профессия», 2016.– 728 с.
  93. Matsumoto M., Hirata-Koizumi M., Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*.– 2008.– V.50.– Pp. 37-49.
  94. Magdy Saad That Threaten Food Safety and Human Health // *International Journal of Medical Science and Clinical Inventions*.– 2014.– V.1, №10.– Pp. 527-535.
  95. Mitro S.D. Phthalate metabolite exposures among immigrants living in the United States: findings from NHANES, 1999-2014 // *Journal of Exposure Science. Environmental Epidemiology*.– 2019.– V.29.– Pp. 71-82.
  96. Шкаева И.Е., Солнцева С.А., Никулина О.С., Николаев А.И., Дулов С.А., Земляной А.В. Токсичность и опасность фталатов // *Токсикологический вестник*.– 2019.– №6.– С. 3-9.
  97. Lambrot R., Muczynski V., Lecureuil C., Angenard G., Coffigny H., Pairault C., Moison D., Frydman R., Habert R., Rouiller-Fabre V. Phthalates Impair Germ Cell Development in the Human Fetal Testis in Vitro without Change in Testosterone Production // *Environmental Health Perspectives*.– 2009.– V.117, №1.– Pp. 32-37.

98. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Габитов А.И., Маскова А.Р., Рахматуллина Р.Г. Новые пластификаторы ПВХ-композиций специального назначения // Башкирский химический журнал.– 2015.– Т.22, №3.– С. 23-26.
99. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Маскова А.Р., Буйлова Е.А., Недопекин Д.В. Дифеноксиэтилфталаты и бутоксиэтилфеноксиэтилфталаты – новые пластификаторы поливинилхлорида // Нефтегазовое дело.– 2015.– №5– С. 376-397.
100. Марданова Ю.У., Камалова Д.И., Негматов С.С. Исследование влияния внешних воздействий на композиционных полимерных материалах // Международный научный журнал.– Т.1, №6.– С. 609-612.
101. Днепровский А.С. Теоретические основы органической химии.– Л.: Химия, 1991.– 558 с.
102. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии.– М.: Химия, 1991.– 448 с.
103. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза: учебное пособие.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.– 750 с.
104. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа.– М.: Академия, 2003.– 256 с.
105. Boyer R.F. Effect of plasticizers on some physical properties of polymers // TAPPI J.– 1951.– V.34.– Pp. 357-362.
106. Тиниус К. Пластификаторы.– М.: Химия, 1964.– 916 с.
107. George Matthews and George Matthews. PVC: production, properties and uses, volume 587. Institute of Materials London, 1996.– 379 p.
108. Hansen C.M., Beerbower A. Solubility parameters, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement Volume, 2nd ed., Standen, A., Ed.; Interscience: New York, 1971.– Pp. 889-910.
109. Hansen C.M. Hansen solubility parameter. A User's Handbook.– Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.– 520 p. E. Stefanis · C. Panayiotou Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution

Method // Int J Thermophys.– 2008.– V.29.– Pp. 568–585.

110. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида.– М.: Химия, 1975.– 248 с.
111. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров.– Владимир: Владим. гос. ун-т, 2001.– 345 с.
112. URL: <https://rupec.ru/> Информационно аналитический центр RUPEC
113. Jain A.P. Flame Retardant Plasticizers and Low Smoke Additives Increase the Oxygen Index and Reduces the Smoke values // Journal of Science (JOS) 193.– 2013.– V.3, №1.– Pp. 193-196.
114. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов.– М.: Химия, 1980. – 274 с.
115. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова, А.К. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал.– 2022.– Т.14, №2.– С. 156-161.
116. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Мазитова К.А., Шевелев И.Н., Мазитова А.К. Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал.– 2022.– Т.14, №3.– С. 205-210.
117. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Ишалина О.В. Основы производства пластификаторов.– Уфа: УГНТУ, 2015.– 163 с.; Барштейн Р. С, Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров.– М.: Химия, 1982.– 200 с.
118. Кербер М.Л., Виноградов В.Л., Головкин Г.С, Горбаткина О.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М, Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология.– СПб.: Профессия, 2008.– 506 с.

119. Егоров А.Н., Халиуллин А.К. Влияние состава поливинилхлоридных пластизолов на их огнестойкость // Пластические массы.– 2002.– № 5.– С. 43-44.
120. Плотникова Г.В., Егоров А.Н., Халиуллин А.К., Гусарова Н.К., Шайхутдинова С.И. Влияние фосфорорганических добавок и минеральных наполнителей на горючесть поливинилхлоридных пластизолов // Пожаровзрывобезопасность.– 2002.– Т.11, №5.– С. 24-27.
121. Плотникова Г.В., Егоров А.Н., Халиуллин А.К., Гусарова Н.К., Шайхутдинова С.И. Влияние кремнийсодержащих наполнителей на свойства поливинилхлоридных материалов // Пожаровзрывобезопасность.– 2004.– №6.– С. 57-62.
122. 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.
123. URL: <https://www.alpapowder.com/ru/91501/>
124. Шерышев М.А., Тихонов Н.Н. Производство профильных изделий из ПВХ.– СПб.: Научные основы и технологии, 2012.– 614 с.
125. Дубенецкий К.Н., Пожнин А.П. Вермикулит (свойства, технология и применение в строительстве).– Ленинград: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1971.– 175 с.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**УТВЕРЖДАЮ**  
Директор ООО НПО «Химинвест»  
Масленков В.Б.  
\_\_\_\_\_ 2024г.

**АКТ**

о внедрении научных и практических результатов кандидатской диссертации  
аспиранта кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины»  
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический  
университет» Зарипова И.И.

Научно-производственная фирма «Химинвест» является Российским производителем химических добавок для переработки жестких и пластифицированных ПВХ-композиций: пленок, баннерных тканей, обувных пластиков, искусственных кож, шлангов, напольных покрытий и др.

В рамках импортозамещения и создания конкурентоспособной продукции работа Зарипова И.И., посвященная синтезу сложноэфирных пластификаторов на основе дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов, имеет практическую ценность. В этой связи, на нашем предприятии получены опытные образцы пластификаторов: дифеноксиэтиладипинат, дибутоксидиэтилазелаинат. В настоящее время проводится их тестирование в промышленном производстве ПВХ-пластиков.

Технический директор



Токарев И.Б.

### Заключение

по результатам испытаний сложноэфирных эфиров на основе дикарбоновых кислот и оксигетилированных спиртов в качестве пластификатора в рецептуре ПВХ–пластиката марки марки О-40 рец. ОМ-40

В лаборатории технологии и переработки ПВХ, Инженерно–производственного центра ОАО «Башкирская содовая компания», проведены испытания опытных образцов пластификаторов: дифеноксидиэтиладипинат (ДФЭА), дибутоксидиэтиладипинат (ДБЭАз), полученных на кафедре аспирантом кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Зариповым И.И. По внешнему виду опытные образцы пластификаторов представляют собой маслянистые прозрачные жидкости желтоватого цвета.

Опытные образцы пластификаторов испытывали в рецептурах кабельных пластикатов марки О-40 рец. ОМ-40, взамен промышленного пластификатора диоктилфталата (ДОФ).

Приготовленные композиции вальцевали на лабораторных вальцах ПД 320 при температуре 160°С в течение 7–10 минут, при вальцевании композиций затруднений не возникало. Полученный пластикат не имеет отверстий, сколов, трещин.

Опытные образцы пластиката анализировали согласно ГОСТ 5960–72 с изм.1–9 (Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей). Дополнительно определяли технологические показатели: показатель текучести расплава (ПТР) по ГОСТ 11645–73; термостабильность – по ГОСТ ИЕС 60811-405-2015.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний пластика поливинилхлоридного марки О-40 рец. ОМ-40

Наименование показателей	Нормы ГОСТ 5960-72 с изм.1-9		Результаты испытания ОМ-40 с ДОФ (КО)	Результаты испытания ОМ-40 сДФЭА	Результаты испытания ОМ-40 сДБЭАз
	Высший сорт	Первый сорт			
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см, не менее	$5 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^{12}$	$5,3 \cdot 10^{12}$	$5,5 \cdot 10^{12}$
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup> , не менее	120	110	145	142	144
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	300	280	380	383	375
Температура хрупкости, °С, не выше	Минус 40		Минус 40	Минус 47	Минус 50
Потери в массе при 160 °С в течение 6 ч, %, не более	3,0		2,2	1,8	1,7
Твердость при 20 °С, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	0,88-1,96 (9-20)		1,47 (15)	1,11 (11)	0,99 (10)
Твердость при 70 °С, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	0,58-1,17 (6-12)		0,78 (8)	0,71 (7)	0,70 (7)
Водопоглощение, %, не более	0,40	0,45	0,08	0,04	0,05
Температура размягчения, °С	170±10		171	172	171
Плотность, г/см <sup>3</sup>	Не более 1,4		1,39	1,39	1,38
Внешний вид жгута	Должен соответствовать контрольному образцу, утвержденному в установленном порядке		Соответствует	Соответствует	Соответствует
Поверхность среза жгута: в продольном направлении в поперечном направлении	Не допускаются поры, видимые невооруженным глазом		Пор нет	Пор нет	Пор нет
	То же				
Термостабильность при переработке	Пластикат не должен подгорать при остановке шнека экструдера в течение 20 мин. Допускается незначительное изменение цвета пластика в головке		Не подгорает	Не подгорает	Не подгорает
Термостабильность при 200 °С, мин	–		63	67	65
ПТР, при T=180 °С, H=16,6кгс, г/10мин.	–		115	120	124

На основании полученных результатов испытаний опытных образцов пластификаторов – дифеноксиэтиладипинат, дибутоксидиэтилазелаинат – можно сделать следующие выводы:

1. Пластикаты поливинилхлоридные марки О-40 рец. ОМ-40, полученные с использованием опытных образцов пластификаторов дифеноксиэтиладипинат и дибутоксидиэтилазелаинат, по выполненным показателям соответствуют требованиям ГОСТ 5960-72 с изм. 1-9 «Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей».

2. При использовании опытных образцов улучшаются показатели «Потери в массе при 160 °С в течение 6 часов», «Водопоглощение», «Температура хрупкости».

В целом, пластификаторы дифеноксиэтиладипинат, дибутоксидиэтилазелаинат обладают достаточно высокой эффективностью как пластификаторы поливинилхлорида и рекомендуются для производства морозостойких поливинилхлоридных пластикатов.

Начальник ИЦ, к.т.н.  
АО «БСК»  
инженерно-производственный центр  
ЦЕХ № 54

О.А. Абдрахманова

Зав. лабораторией технологии и  
переработки ПВХ, к.т.н.

Л.Б. Степанова