

СИНТЕЗ ПЛАСТИФИКАТОРА ДИОКТИТЕРЕФТАЛАТА

Абдрашитов Я.М.¹, Саиткулов А.Р.²



¹Абдрашитов Ягафар Мухарямович – доктор технических наук, профессор;

²Саиткулов Артур Радикович – магистрант,
кафедра химии и химической технологии,
Башкирский государственный университет (филиал)
г. Стерлитамак

Аннотация: одним из современных и популярных полимеров для производства строительных материалов и конструкций является поливинилхлорид. С расширением объемов и областей применения ПВХ-материалов повышаются требования, предъявляемые к добавкам при их получении, как по качеству, так и по себестоимости. Среди продуктов, используемых в качестве добавок к ПВХ, доминируют пластификаторы. Поэтому производители ведут постоянный поиск возможностей улучшения качества существующих пластификаторов и синтеза новых.

Ключевые слова: пластификатор, диоктилтерефталат, ДОТФ, этерификация, синтез диоктилтерефталата.

В настоящее время в качестве пластификаторов чаще всего используются сложные эфиры карбоновых кислот (себаценовой, фталевой, адипиновой). Преобладающую часть этой группы веществ составляют сложные эфиры фталевой (1,2- бензолдикарбоновой) кислоты, и самым распространенным пластификатором является ди-2-этилгексил-1,2-бензолдикарбонат (ДОФ) [1, 2]. Он занимает ведущую позицию на российском рынке среди промышленных пластификаторов, а по совокупности свойств его считают эталонным. Применение ДОФ в Европе снижается в связи с медицинскими ограничениями. Поэтому представляется необходимым поиск альтернативы данному пластификатору. Новый пластификатор должен иметь схожие потребительские свойства с одновременным сокращением издержек производства. Проводимые в данном направлении исследования связаны с синтезом смеси эфиров дикарбоновых кислот путем этерификации отхода производства капролактама [3], синтезом пластификатора с использованием кубового остатка производства бутиловых спиртов и кубового продукта дистилляции фталевого ангидрида. Недостатками данных пластификаторов являются низкая температура вспышки, а также, в ряде случаев, темный цвет и наличие тяжелых примесей, ухудшающих их пластифицирующие свойства.

В работе [3] описан синтез ДОТФ по реакции этерификации технической обводненной терефталевой кислоты спиртовой фракцией, полученной перегонкой кубовых остатков ректификации 2-этилгексанола. Технология данного процесса достаточно сложна и включает несколько стадий, две из которых относятся к подготовке сырья. Температура вспышки данного пластификатора колеблется в диапазоне 198-204°C, что также затрудняет его использование.

Очевидно, что использование отходов производства имеет экономическую целесообразность. Но низкое качество исходного сырья приводит к снижению качества продукта, тем самым сужая область его применения. Поэтому актуален вопрос разработки новых технологий, обеспечивающих высокое качество конечного продукта. Целью настоящего исследования является выявление условий получения пластификатора диоктилтерефталата на базе технических 2-этилгексанола и терефталевой кислоты.

В качестве исходных реагентов использовали:

2-этилгексанол технический (ГОСТ 26624-85 с изм. №1): цветность - не более 10 единиц Хазена, плотность при 20°C 0,831-0,833, массовая доля 2- этилгексанола - не менее 99,0%; терефталевая кислота техническая (ТФК) производства ОАО «Полиэф» (ТУ 2477-012- 00209421 с изм. №1-4): внешний вид - белый кристаллический порошок, цветность - не более 10 единиц Хазена, индекс цветности b - не более 2,5; кислотное число - не более 673-677 мг КОН/г; массовая доля 4-карбоксибензальдегида - не более 25 мкг/г, массовая доля *n*-толуиловой и бензойной кислот - не более 150 мкг/г, массовая доля золы - не

более 10 мкг/г, массовая доля суммы металлов (Fe, Mo, Cr, Ni, Mn, Co, Ti) - не более 3 мкг/г; массовая доля суммы металлов (Mg, Ca, Na, K, Al) - не более 10 мкг/г; массовая доля железа не более 2 мкг/г.

Методика синтеза диоктилтерефталата (ДОТФ). В круглодонную четырехгорлую колбу с верхнеприводной мешалкой, снабженной насадкой Дина-Старка с установленным на ней обратным холодильником, загружался 2-этилгексанол (2-ЭГ), кислотный катализатор, терефталевая кислота (ТФК). Температурный режим процесса поддерживался с использованием колбонагревателя. Время синтеза составляло от 4 до 10,5 часов. Отгонка избыточного 2-этилгексанола производилась с использованием вакуума (0,8 - 0,9 атм). Нейтрализация катализатора производилась раствором гидроксида натрия. Оставшиеся летучие компоненты отгонялись путем барботирования реакционной массы острым паром при активном перемешивании. Далее готовый эфир фильтровался с использованием сорбентов.

Кислотное число определяли согласно ГОСТ 8728-88 с изм. 1. Цветность измеряли по платиново-кобальтовой шкале (ед. Хазена), используя ГОСТ 18522-93 и по шкале Гарднера, используя ГОСТ 19266-79. В химической и пластмассовой промышленности АРНА/Pt-Co/Хазен используются для обозначения следовых количеств желтизны в почти бесцветных или слабохроматичных образцах жидкости. АРНА/Pt-Co/Хазен лежит в диапазоне от 0 (дистиллированная вода) до 500 (бледно-желтый) и используется для обозначения небольших количеств желтизны в близких к «водно-белым» жидкостям. Цвет по Гарднеру используется для обозначения более насыщенных желтым образцов, которые также различаются по яркости и оттенку. Точка пересечения между АРНА/Pt-Co/Хазен и Цветом по Гарднеру находится в верхнем конце шкалы АРНА/Pt-Co/Хазен и соответствующем нижнем конце шкалы цвета по Гарднеру. Значение 500 цветности эталона по шкале АРНА/Pt-Co/Хазен соответствует значению 2 по шкале Гарднера.

Общее уравнение реакции получения ДОТФ с использованием ТФК и 2-этилгексанола отражает рис. 1.

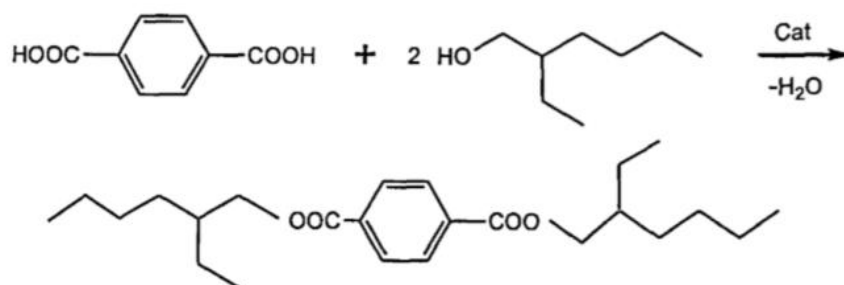


Рис. 1. Уравнение реакции получения ДОТФ с использованием ТФК и 2-этилгексанола

В качестве катализатора был использован тетрабутоксититан. Температурный режим варьировался в диапазоне от 170°C до 200°C. Реакция проводилась в избытке 2-этилгексанола. В ходе опытов варьировали соотношение реагентов в пределах: 2-этилгексанол : тТФК = 1,3 : 1, т. е. массовый избыток спиртовой компоненты 30% от эквимолярного.

Продолжительность процесса определялась началом и окончанием выделения реакционной воды.

Важными характеристиками качества пластификаторов являются цветность, кислотное число и температура вспышки. Данные параметры были определены в трех сериях опытов. Результаты приведены в таблице 1.

Основные характеристики готового ДОТФ, полученного при температуре 180°C и 30%-ном избытке 2-этилгексанола, в сравнении с характеристиками ДОФ из ГОСТ 8728-88, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные характеристики пластификаторов ДОФ и ДОТФ

Наименование показателя	ДОФ (ГОСТ 8728)	ДОТФ Eastman Chemical Company	Полученный пластификатор
Плотность при 20°C, г/см ³	0.982-0.986	0.9835	0.988
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,1	0,4	0,5
Температура вспышки, °C, не менее	205	213	197-208
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,1	0,1	0,2
Число омыления, мг КОН/г	284-290	-	219

Полученный пластификатор был испытан в пластизольной композиции, для чего пластификатор смешали с эмульсионным ПВХ в соотношении 1:1. При нагревании смеси при 180°C в течение 3-5 мин был осуществлен процесс желатинизации и получена прочная, эластичная матовая, светло-коричневая пленка. Выпотевания пластификатора не наблюдалось.

Были проведены испытания пластификатора ДОТФ в рецептуре кабельного пластика НГП 30-32. В

таблице 2 приведены результаты испытаний кабельного пластика НГП 3032, полученного по контрольной и опытной рецептуре.

Таблица 2. Результаты испытаний кабельного пластика НГП 30-32

Наименование показателя	Норма ТУ 2246-00379658004-08	Результаты анализов	
		ДОФ	ДОТФ
Прочность при разрыве, МПа, не менее	14	14,7	15,3
Относит, удлинение при разрыве, % не менее	250	276	259
Плотность, г/см ³ , не более	1,5	1,4945	1,4918
Температура хрупкости, °С, не выше	-30	-30	-29
Твердость по Шору А, усл. ед. не более	90	87	87
Твердость при (20±2) °С, МПа	1,3 - 2,0	2,12	2,57
Потери в массе при 160°С в течение 6 часов, не более	2	1,1	0,75
Горючесть по КИ, % не менее	32	32	32
Сохранение относительного удлинения при 100°С в течение 7 суток	85	87	91
Термостабильность при 200°С, мин	Не нормир.	70	85
Показатель текучести расплава, Т=190 °С, Р=10 кг-с/см ²	Не нормир.	44	68

Из отчета об испытаниях пластификатора ДОТФ в рецептуре кабельного пластика НГП 30-32 следует:

- полученный пластикат соответствует установленным нормам ТУ;
- в сравнении с ДОФ испытанный образец пластификатора способствует повышению термостабильности и текучести расплава, а также улучшению стойкости пластика к старению;
- однако опытный образец пластика, полученный с ДОТФ, в сравнении с контрольным образцом, полученным с ДОФ, характеризуется меньшей «Температурой хрупкости».

Список литературы

1. Тиниус К. Пластификаторы // М.: Химия., 1964. 914 с.
2. Барштейн Р.С., Кирилович В.М. Пластификаторы для полимеров // М.: Химия, 1982. 200 с.
3. Дмитриев Ю.К., Даминев Р.Р., Исламудинова А.А. Усовершенствование стадии этерификации производства фталатного пластификатора // Башкирский химический журнал. Т. 19. № 1, 2012. С. 178-180.