

Ф. Х. Алиева (д.х.н., доц., зав. лаб.)¹, Н. Б. Арзуманова (к.х.н., доц., в.н.с.)²,
К. О. Исрафилова (н.с.)¹, Л. Н. Гусейнова (спец.)¹

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

¹ Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева

Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, лаборатория «Синтетические масла»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; email: fatma-aliyeva@mail.ru

² Институт полимерных материалов,

лаборатория «Механо-химическая модификация и переработка полимеров»

Республика Азербайджан, AZ 5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургун, 124; e-mail: arzumanova-nushaba@rambler.ru

F. Kh. Aliyeva, N. B. Arzumanova, K. O. Israfilova, L. N. Huseynova

SYNTHESIS AND STUDY OF DICARBOXYLIC ACID ESTERS AS PLASTICIZERS

¹ Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: fatma-aliyeva@mail.ru

² Institute of Polymer Materials

124, S. Vurguna Str., AZ 5004, Sumgait, Republic of Azerbaijan; e-mail: arzumanova-nushaba@rambler.ru

Проведен синтез симметричных и несимметричных эфиров адипиновой и себациновой кислот. Изучены физико-химические и вязкостно-температурные параметры полученных соединений. Структуры продуктов подтверждены методом ИК-спектроскопии. Исследованы пластифицирующие свойства синтезированных диэфиров. В качестве полимерной матрицы использованы полиэтилен высокой плотности, полипропилен и поливинилхлорид. Обнаружено, что композиции на основе метилциклогексилового диэфира дикарбоновых кислот с полипропиленом обладают сравнительно лучшими показателями по пределу прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве.

Ключевые слова: диэфир; пластификатор; предел прочности при растяжении; относительное удлинение; этерификация.

Разнообразие областей применения и методов переработки полимерных материалов требует получения эластичных материалов, сохраняющих свои свойства в широком интервале температур. Это достигается введением в полимеры специальных веществ – пластификаторов¹, в качестве которых используются органические соединения разных классов: эфиры дикарбоновых и фосфорных кислот, углеводороды и их производные, растительные масла, продукты их модификации и др.²

The synthesis of symmetrical and unsymmetrical esters of adipic and sebacic acids was carried out. The physico-chemical and viscosity-temperature parameters of the obtained compounds were studied. The structures of the products were confirmed by IR spectroscopy. The plasticizing properties of the synthesized diesters have been studied. High-density polyethylene, polypropylene and polyvinyl chloride were used as a polymer matrix. It has been found that compositions based on methylcyclohexyl diester of dicarboxylic acids with polypropylene have relatively better tensile strength and elongation at break.

Key words: diester; esterification; plasticizer; relative elongation; tensile strength.

Сложные эфиры дикарбоновых кислот широко используются в мировой практике в качестве пластификаторов для поливинилхлоридных композиций и резинотехнических изделий. В настоящее время в ежегодных объемах продаж лидируют фталатные пластификаторы³. Однако исследования выявили их негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. По сравнению со сложными эфирами фталевой кислоты, эфиры адипиновой кислоты являются малотоксичными соединениями. В частности, эффективные пластифицирующие способности проявляет

Дата поступления 14.01.23

диоктиладипинат (ДОА) ⁴. В качестве пластификаторов поливинилхлорида применяются также диизобутиладипинат, диизонониладипинат, бензил-2-этилгексил адипинат и др. ⁵.

Адипинаты придают полярным эластомерам хорошую гибкость при низких температурах и высокую термическую стабильность. Сложные эфиры адипиновой кислоты применяются в качестве пластификаторов при получении пищевых пленок, обуви, искусственной кожи, линолеума, кабельных оболочек ⁶.

Таким образом, расширение ассортимента пластификаторов на основе сложных эфиров дикарбоновых кислот является актуальной задачей.

В настоящей работе был осуществлен синтез симметричных и несимметричных эфиров дикарбоновых кислот (схемы 1 и 2). Полученные сложные эфиры дикарбоновых кислот были использованы в качестве основного пластификатора в различных полимерных матрицах и исследованы пластифицирующие свойства полученных полимерных материалов. В качестве полимерной матрицы были использованы полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ).

Материалы и методы исследования

Для синтеза симметричных и несимметричных эфиров дикарбоновых кислот в качестве исходных веществ были выбраны адипиновая, себаценовая кислоты, гептанол-1 и 4-метилциклогексанол. ПЭВП марки HD5218EA и ПП марки RG 1100N был поставлен Regal Petrochemical Company (Iran), а ПВХ марки CPE 135A – Weifang Honghai Chemical Co Ltd (China).

Синтез симметричных эфиров дикарбоновых кислот

Реакция проводилась в трехгорлой колбе, оснащенной механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и ловушкой Дина-Старка по схеме 1. Конец реакции определяли по кислотному числу и количеству выделенной воды.

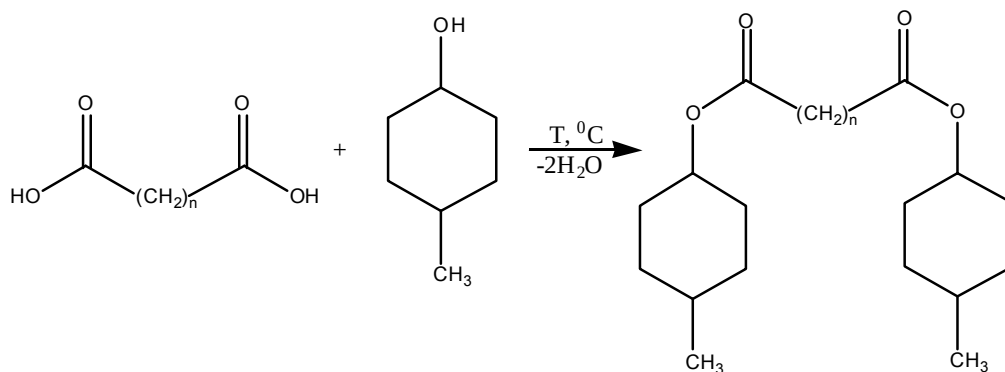


Схема 1. Синтез симметричного эфира дикарбоновых кислот (где $n = 4, 8$)

Синтез метилциклогексилового диэфира адипиновой и себаценовой кислот проводили при следующих условиях реакции: мольное соотношение кислота:спирт = 1:3 соответственно, катализатор – ЦЕОКАР-2 в количестве 1.5% от массы реагирующей смеси, температура 173–180 °С.

Синтезированные соединения представляют собой жидкости желтого и янтарного цвета. Полученный этерификат подвергался атмосферно-вакуумной перегонке.

Синтез несимметричных эфиров дикарбоновых кислот

Синтез несимметричного (метилциклогексил)гептиловых диэфиров адипиновой и себаценовой кислот осуществлялся постадийно (схема 2). На первой стадии при мольном соотношении кислота:спирт = 1:1 был синтезирован моноэфир, который далее этерифицировали другим менее активным алифатическим спиртом при мольном соотношении моноэфир:спирт = 1:1. Обе стадии реакции были проведены с участием катализатора кислотного типа КУ-2-8. Реакцию проводили в среде толуола при температуре 110–120 °С.

По окончании процесса этерификации полученный эфир перегоняли в вакууме при остаточном давлении 2–3 мм рт. ст.

Для сравнения были приготовлены пластифицированные полимерные материалы с различными пластификаторами и полимерными матрицами (табл. 1).

Пластификаторы и полимерные матрицы перемешивали при 140–150 °С в течение 8–10 мин с использованием смесительного вальца с двумя валками, а затем прессовали. В итоге были получены пленки толщиной 1 мм, из которых вырезали соответствующие образцы для испытаний.

Структуры синтезированных диэфиров были исследованы методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье микроскопе LUMOS (фирма «BRUKER», Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 см^{-1} .

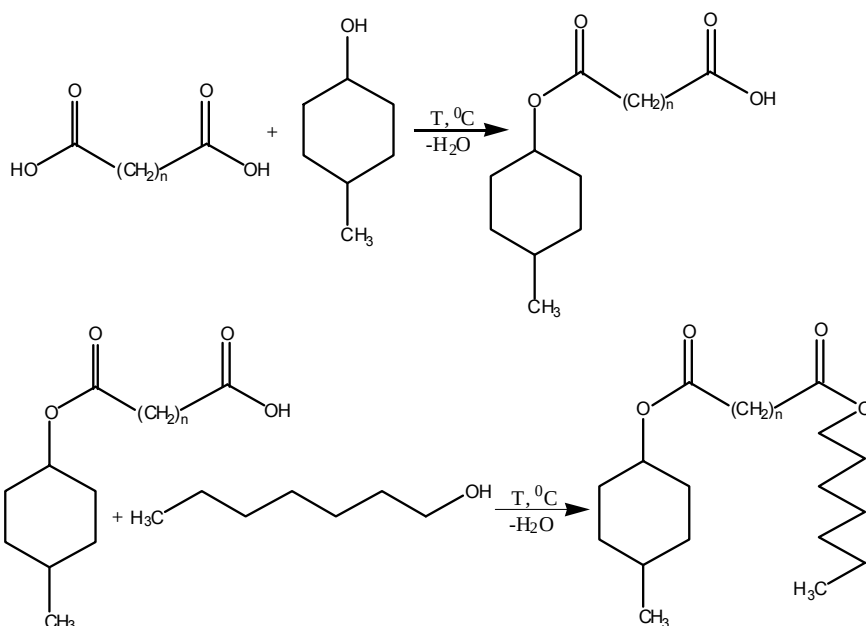


Схема 2. Синтез несимметричного эфира дикарбоновых кислот (где $n = 4, 8$)

Таблица 1

Состав пластифицированных полимерных материалов

Полимерная матрица	Пластификаторы			
	П1 ди(4-метил-циклогексил)-адипинат, % мас.	П2 ди(4-метил-циклогексил)-себацинат, % мас.	П3 (4-метил-циклогексил)-гептил-адипинат, % мас.	П4 (4-метил-циклогексил)-гептил-себацинат, % мас.
ПЭВП	1	1	1	1
ПП	1	1	1	1
ПВХ	-	-	-	20

Кислотное число определяли (ГОСТ 5985) объемным титрованием раствором КОН навески продукта, растворенного в спиртовой смеси.

Значение кинематической вязкости определяли при 40 и 100 °С по времени истечения жидкости через капилляр вискозиметра (ГОСТ 3104-94). По значениям кинематической вязкости, измеряемой при 40 и 100 °С, оценивался индекс вязкости (ГОСТ 2909-81).

Прочностные свойства измеряли с помощью разрывной машины. Скорость была установлена на уровне 50 мм/мин. Все образцы перед испытанием на растяжение выдерживали при комнатной температуре в течение 1 дня. Испытания на растяжение регистрировали при комнатной температуре. Для каждой группы композиционных материалов готовили четыре образца для получения среднего значения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показан ИК-спектр ди(4-метилциклогексил)адипината. Полоса поглощения деформационных и валентных колебаний С–Н связи CH_2 групп наблюдается в областях 1358, 1452 и 2861, 2930 см^{-1} соответственно. В области 981 см^{-1}

проявляется полоса поглощения деформационных колебаний С–Н связи CH_2 групп нафтененов. Полосы поглощения в областях 1727 и 1133, 1176 см^{-1} связаны с валентными колебаниями С=О и С–О связей сложного эфира.

На рис. 2 показан ИК-спектр [(4-метилциклогексил)гептил] адипината. В спектре образца наблюдались следующие полосы поглощения: деформационные (1357, 1457 см^{-1}) и валентные (2859, 2926 см^{-1}) колебания С–Н связи CH_2 групп, валентные колебания С=О (1731 см^{-1}) и С–О (1138, 1172 см^{-1}) связи сложного эфира.

Физико-химические и вязкостно-температурные параметры синтезированных диэфиров приведены в табл. 2.

Синтезированные диэфиры были испытаны в качестве пластификаторов для полипропилена, поливинилхлорида и полиэтилена высокой плотности, результаты испытаний приведены в табл. 3.

Физико-механические показатели полученных композиций свидетельствуют о неоднозначном влиянии синтезированных добавок на пластифицирующие свойства полимеров. Выявлено, что добавление 1% мас. несимметричного (метилциклогексил)гептиловых диэфиров адипиновой и себаценовой кислот способствует повышению

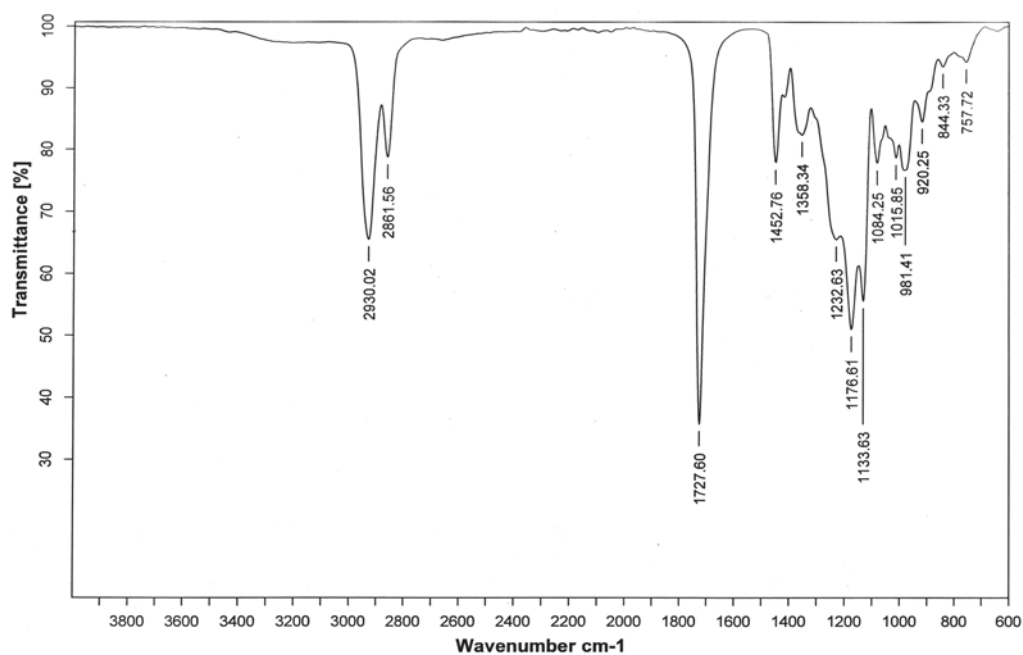


Рис. 1. ИК-спектр ди(4-метилциклогексил)адипината

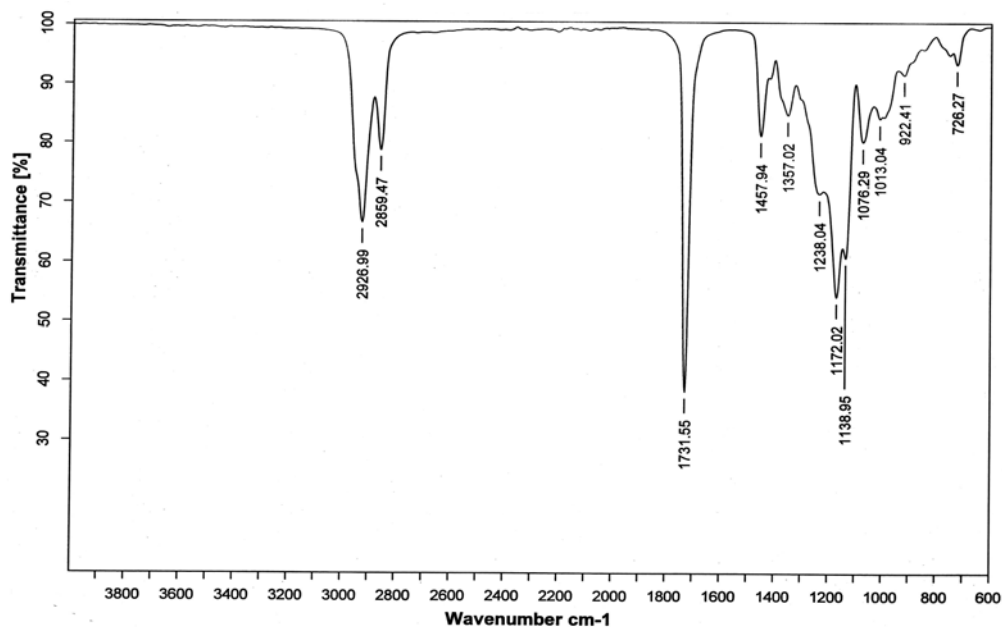


Рис. 2. ИК-спектр [(4-метилциклогексил)гептил]адипината

Таблица 2

Физико-химические и вязкостно-температурные характеристики симметричных и несимметричных эфиров дикарбоновых кислот

Показатели	Симметричные и несимметричные эфиры дикарбоновых кислот			
	П1	П2	П3	П4
Кислотное число, мгКОН/г	1.10	2.75	2.30	1.82
n_D^{20}	1.4650	1.4480	1.4519	1.4741
d_4^{20}	1.028	0.9281	0.9580	0.9257
Кинематическая вязкость, мм ² /с	4.72	6.38	2.96	3.68
	26.28	29.32	8.88	11.34
Индекс вязкости	95	178	220	247
$T_{\text{жип}}$ °С/мм рт.ст.	200-205/3	205-210/2	238-240/2	240-242/3
Выход, %	85	72	75	80
Брутто формула	C ₂₀ H ₃₄ O ₄	C ₂₄ H ₄₂ O ₄	C ₂₀ H ₃₆ O ₄	C ₂₄ H ₄₄ O ₄

Механические характеристики пластифицирующих композиций

№	Состав композиции, % мас.	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
1	100% ПЭВП	30.0	32
2	ПЭВП + 1% П1	21.2	12
3	ПЭВП + 1% П2	28.5	18
4	ПЭВП + 1% П3	30.2	20
5	ПЭВП + 1% П4	32.0	20
6	ПП	34.0	970
7	ПП + 1% П1	35.1	1000
8	ПП + 1% П2	34.3	980
9	ПП + 1% П3	32.0	960
10	ПП + 1% П4	30.3	880
11	ПВХ	30.8	16
12	ПВХ + 20% П4	15.6	34

предела прочности при растяжении ПЭВП, а композиции на основе симметричного метилциклогексилового диэфира адипиновой и себаценовой кислот с ПП обладают высокими показателями как предела прочности при растяжении (35.1 и 34.3 МПа соответственно), так и относительного удлинения при разрыве (1000 и 980% соответственно).

Обнаружено, что добавление (метилциклогексил)гептилового диэфира себаценовой кислоты

в количестве 20 % мас. в состав ПВХ приводит к увеличению относительного удлинения композита.

Таким образом, результаты механических испытаний показали, что синтезированные сложные эфиры дикарбоновых кислот обладают хорошей совместимостью с полимерами и улучшенными механическими свойствами материалов. Следовательно, они могут быть рекомендованы для использования в качестве пластификаторов.

Литература

1. Садиева Н.Ф., Насибова Г.Г., Искендерова С.А., Зейналов Э.Б., Асадова Ш.Н., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К. Эффективные пластификаторы для поливинилхлорида // Пластические массы. – 2018. – №3-4. – С.17-18
2. Lakeev S.N., Maydanova I.O., Mullakhmetov R.F., Davydova O.V. Ester plasticizers for polyvinyl chloride // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – V.89, №1. – Pp.1-15.
3. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. Modeling the Kinetic Regularities of the Preparation of Dibutoxyethyl Adipates // SOCAR Proceedings. – 2021. – №2. – Pp.1-9.
4. Патент РФ №2373188С2. Способ получения сложных эфиров дикарбоновых кислот C₂–C₆ и спиртов C₅–C₆ / Леванова С.В., Соколов А.Б., Красных Е.Л., Глазко И.Л., Липп С.В. // Б.И. – 2009. – №32.
5. Barteczko N., Wieclawik J., Tracz A., Pankalla E., Erfurt K., Latos P., Boncel S., Matuszek K., Chrobok A. Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers – Even More Efficient Synthesis // Materials. – 2021. – V.14, №20. – Pp.1-10.
6. Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Гатиятуллина Д.Р., Арсланов В.Р., Гилемьянов Д.А., Мазитова А. К. Синтез и свойства сложных эфиров адипиновой кислоты // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, № 2. – С.33-36

References

1. Sadiyeva N.F., Nasibova G.G., Iskenderova S.A., Zeynalov E.B., Asadova SH.N., Nuriyev L.G., Agayev B.K. *Effektivnyye plastifikatory dlya polivinilkhlorida* [Effective plasticizers for polyvinyl chloride]. *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2018, no.3-4, pp.17-18.
2. Lakeev S.N., Maydanova I.O., Mullakhmetov R.F., Davydova O.V. [Ester plasticizers for polyvinyl chloride]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, no.1, pp.1-15.
3. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. [Modeling the Kinetic Regularities of the Preparation of Dibutoxyethyl Adipates]. *SOCAR Proceedings*, 2021, no.2, pp.1-9.
4. Levanova S.V., Sokolov A.B., Krasnykh Ye.L., Glazko I.L., Lipp S.V. *Sposob polucheniya slozhnykh efirov dikarbonovykh kislot S₂–S₆ i spirtov S₅–S₆* [Method for producing esters of C₂–C₆ dicarboxylic acids and C₅–C₆ alcohols]. Patent RF no.2373188C2, 2009.
5. Barteczko N., Wieclawik J., Tracz A., Pankalla E., Erfurt K., Latos P., Boncel S., Matuszek K., Chrobok A. [Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers – Even More Efficient Synthesis]. *Materials*, 2021, vol.14, no.20, pp.1-10.
6. Vikhareva I.N., Buylova E.A., Gatiyatullina D.R., Arslanov V.R., Gilemyanov D.A., Mazitova A.K. *Sintez i svoystva slozhnykh efirov adipinoy kisloty* [Synthesis and properties of adipic acid esters]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.33-36.