

Р. Ф. Муллахметов (асп.)¹, О. В. Давыдова (к.т.н., доц.)¹,
И. О. Майданова (к.х.н., ст.н.с.)², С. Н. Лакеев (д.х.н., проф.)¹

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА ПВХ

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru

²ООО «ХИМТЕХ-ИНЖИНИРИНГ»
450105, г. Уфа, ул. Путейская, 25; тел.(347) 2164135, e-mail: chemteq@mail.ru

R. F. Mullakhmetov¹, O. V. Davydova¹, I. O. Maydanova², S. N. Lakeev¹ INVESTIGATION OF ESTERIFICATION REACTION OF PHTHALIC ANHYDRIDE BY 2-ETHYLHEXANOL AND DIETHYLENE GLYCOL WITH THE AIM OF OBTAINING OF PLASTICIZER PVC

¹Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; hp. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru

²LLC «CHEMTECH-ENGINEERING»
25, Puteyskaya Str., 450105, Ufa, Russia; hp.(347) 2164135, e-mail: chemteq@mail.ru

С целью получения полиэфирного пластификатора с повышенной температурой вспышки авторы исследовали взаимодействие фталевого ангидрида (ФА), 2-этилгексанола (2-ЭГ) и диэтиленгликоля (ДЭГ). По результатам детального исследования состава образующихся продуктов методами ИК, ЯМР спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) установлено, что в результате реакции, помимо целевого эфира образуются олигомерные продукты, присутствие которых в составе пластификатора не только не ухудшает его качества, но улучшает пластифицирующие свойства и увеличивает температуру вспышки. Выделение олигомерных продуктов в индивидуальном виде затруднительно.

Ключевые слова: гликоли; диэтиленгликоль; ПВХ-композиция; пластификатор ПВХ; полиэфирный пластификатор; реакция этерификация; состав продуктов реакции; температура вспышки; фталевый ангидрид; 2-этилгексанол.

With the aim of obtaining of polyester plasticizer with high flashpoint authors studied the reaction of phthalic anhydride (PA) with 2-ethylhexanol (2-EH) and diethylene glycol (DEG). The article presents the results of a detailed investigation of the composition of obtained products by the methods of IR, NMR spectroscopy and high performance liquid chromatography (HPLC). It was established that by reaction in addition to the target ester formed of oligomeric products, which presence in the composition of plasticizer does not worsen its quality, and in addition improves the plasticizing properties and increases the flash point. Isolation of oligomeric products as individual components is difficult.

Key words: diethylene glycol; esterification reaction; 2-ethylhexanol; flash point; glycols; phthalic anhydride; plasticizer PVC; polyester plasticizer; PVC composition; reaction product composition.

Производство гибкого ПВХ невозможно без использования пластификаторов. Наибольшее промышленное применение в качестве пластификаторов ПВХ нашли сложные эфиры (диэфирные пластификаторы), причем основную долю составляют пластификаторы, получаемые из фталевого ангидрида и одноатомных

спиртов C₈-C₁₀. Первое место по производству и потреблению среди фталатных пластификаторов до недавнего времени занимал диоктилфталат (ДОФ, ди-(2-этилгексил)фталат). Однако в связи с выявленной токсичностью ДОФ его потребление сокращается, и ДОФ заменяется на менее токсичные пластификаторы — диизононилфталат (ДИНФ), диизодецилфталат (ДИДФ), диоктилтерефталат

Дата поступления 30.01.15

(ДОТФ) и другие. Также ведутся работы по получению на основе доступного сырья новых пластификаторов, способных заменить ДОФ. В частности, авторами ранее был проведен ряд исследований в этой области и разработаны методы получения пластификаторов ПВХ на основе побочных продуктов и отходов производства: нетоксичного пластификатора ДОТФ на основе технической терефталевой кислоты обводненной и кубового остатка ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ) ^{1,2}, ДОТФ на основе вторичного ПЭТФ ³.

Одним из важных показателей для пластификаторов, используемых для переработки ПВХ, является температура вспышки. Чем выше температура вспышки, тем при более высокой температуре может перерабатываться полимерная композиция, и тем большей термостабильностью обладает пластикат ⁴. Примером таких пластификаторов являются полиэфирные пластификаторы, которые получают на основе дикарбоновых кислот, преимущественно алифатических, или их ангидридов, гликолей и monocarбоновых кислот или спиртов по реакции конденсационной теломеризации ⁴. Варьируя содержание телогена (monocarбоновой кислоты или спирта) регулируют размер молекулы полиэфирного пластификатора. С целью получения мономерных пластификаторов с повышенной температурой вспышки авторы исследовали реакцию взаимодействия фталевого ангидрида (ФА), 2-этилгексанола (2-ЭГ) и диэтиленгликоля (ДЭГ) ⁵. Была изучена также возможность получения пластификатора из отходов химических производств, содержащих эти соединения в своем составе: головного погона фталевого ангидрида, КОРЭГ и гликолей ⁶.

В настоящей работе представлены результаты детального исследования состава образующихся продуктов реакции ФА, 2-ЭГ и ДЭГ.

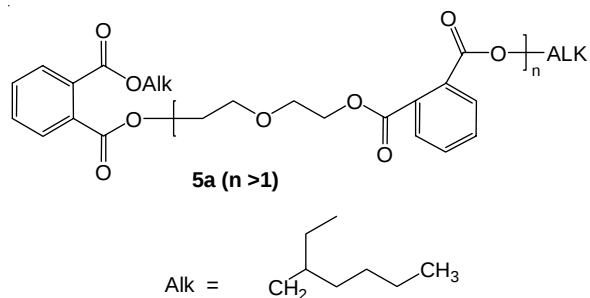
Реакцию проводили путем последовательной этерификации ФА **1** сначала 2-ЭГ **2** с получением моноэфира **3**, который далее вовлекали в реакцию с гликолем **4** в присутствии катализатора с образованием эфира **5** (схема 1).

В результате получили продукт — мало вязкую светло-коричневую жидкость, которую исследовали методами ИК, ЯМР спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

В ИК спектре наиболее информативными являются сигналы сложноэфирной карбонильной группы в области 1729.2 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полученного продукта анализировали сравнением с генерированными в программе ACD спектрами эфира **5**. При сравне-

нии спектров ЯМР ^1H было замечено, что, несмотря на близкие значения химических сдвигов, реальный спектр имеет существенные расхождения с расчетным, прежде всего, в интенсивности сигналов. Если условно разделить сигналы на три основные группы: «ароматические» в районе 7–8 м.д., «О-метиленовые» в районе 3–5 м.д. и «алифатические» в районе 0–2 м.д., — то соотношение интенсивностей сигналов этих групп должно быть 8:12:30 или 4:6:15 (в соответствии с количеством протонов ароматических — 8, О-метиленовых — 12 и алифатических — 30). Однако, в анализируемом спектре соотношение интенсивностей сигналов протонов оказалось равным 4:8:7 соответственно. Из этого следует, что в реальном продукте 2-этилгексильных групп практически в два раза меньше, чем в структуре **5**.

Такое расхождение можно объяснить образованием наряду с эфиром **5** олигомерных продуктов **5a** (где $n > 1$).



Исходя из полученных соотношений интенсивностей сигналов в спектре ЯМР ^1H в сравнении с расчетными, было определено среднее значение n , которое находится в интервале 1.2–1.4.

В пользу образования олигомерных продуктов свидетельствуют данные ВЭЖХ анализа полученного продукта **5a**, где на хроматограмме наблюдается целое «семейство» близко лежащих пиков (рис. 1).

Спектр ЯМР ^{13}C также подтверждает наличие предполагаемых олигомеров: алкильная часть содержит 7 сигналов атомов углеродов, соответствующих 2-этилгексильному фрагменту, 3 сигнала О-метиленовых атомов углерода, соответствующих диэтиленгликолевому звену и $\text{CH}_2\text{-O}$ группе 2-этилгексильного радикала; уширенный пик (несколько сигналов) карбонильной группы также указывает на олигомерную природу продукта **5a**. Выделение этих компонентов в индивидуальном виде для более точной идентификации крайне затруднительно.

Прочие альтернативные структуры, содержащие концевые группы COOH и $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, не вносят существенного вклада в состав про-

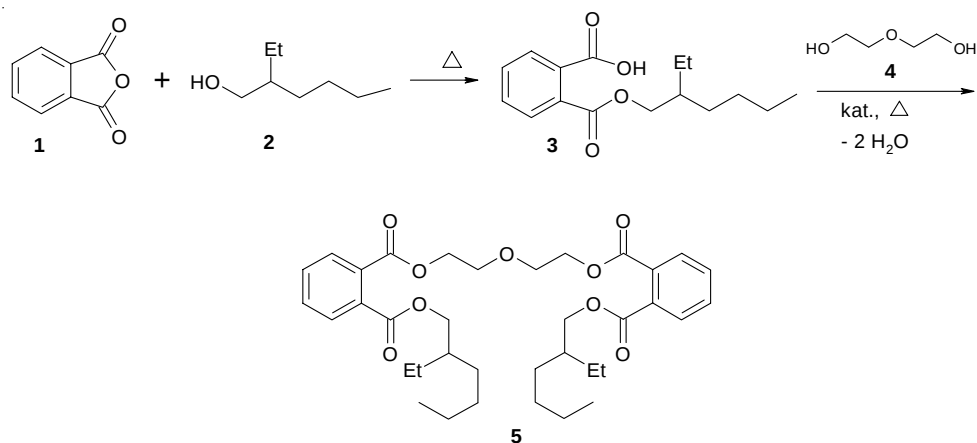


Схема 1

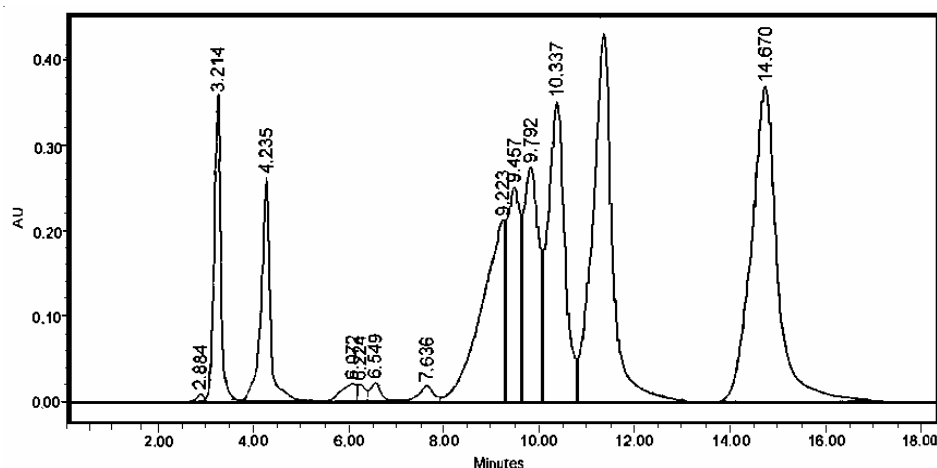


Рис. 1. ВЭЖХ хроматограмма продукта 5а

дукта, поскольку последний имеет низкое КЧ (не более 0.8), а ИК-спектр не содержит интенсивных сигналов ОН группы в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (разве что очень слабые).

Как выяснилось, образование олигомерных продуктов не только не ухудшает качества пластификатора, но и улучшает его, увеличивая температуру вспышки и уменьшая «выпотевание» пластификатора из ПВХ пластиката.

Так, температура вспышки полученного пластификатора в открытом тигле достигла $228\text{ }^{\circ}\text{C}$, что заметно выше температуры вспышки эталонного пластификатора ДОФ, составляющей $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ГОСТ 8728).

Исследование пластифицирующих свойств показало, что при нагревании смеси ПВХ : пластификатор в соотношении 1:1 при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуется пленка темного цвета с хорошими эластичными свойствами без видимых признаков выпотевания пластификатора.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе «UR-20» и «Sprekord-M80» (в тонком слое). Спектры

ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре «Bruker-AM-300» с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно, внутренний стандарт ТМС. ВЭЖХ проводили на хроматографе фирмы «Shimadzu», серия LC-20, колонка C18Luna, $\lambda = 275\text{ нм}$, элюэнт — ацетонитрил. Температуру вспышки в открытом тигле определяли по ГОСТ 4333 на приборе ТВО-2-ПХП.

Методика получения пластификатора 5а.

Процесс осуществляли в два этапа. Первоначально смесь ФА и 2-ЭГ при мольном соотношении ингредиентов 1:1 в среде *o*-ксилола (30% от реакционной массы) кипятили в течение 1 ч в отсутствие катализатора. Анализ реакционной массы методом ГЖХ показал, что в данных условиях происходит образование только моноэфира фталевой кислоты **3**. Далее, охладив реакционную массу до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, добавили 0.6 молей ДЭГ на 1 моль ФА, катализатор $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (0.5% от расчетной массы конечного продукта) и продолжили кипячение. Выделяющуюся в процессе этерификации воду удаляли с помощью насадки Дина-Старка. Нагрев продолжали до тех пор, пока не прекратилось выделение воды (10 ч). По окончании реакции

при 220 °С и давлении 15 мм рт.ст отогнали непрореагировавшие соединения. В результате получили куб — маловязкую светло-коричневую жидкость с кислотным числом 0.54 мг КОН/г и температурой вспышки в открытом тигле 228 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1718, 1729, 2861–2960. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): мультиплет 0.60–0.80 (CH_3); мультиплет 1.10–1.40 (CH_2); мультиплет 1.4–1.6 (CH , CH_2); мультиплет 3.45–3.75 (CH_2O); мультиплет 3.95–4.12 (CH_2O); мультиплет 4.19–4.38 (CH_2O); мультиплет 7.15–7.35 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$); мультиплет 7.45–7.60 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ ,

м.д.): 10.32; 13.82; 22.31; 23.12; 28.27; 29.74; 38.12; 63.97; 67.24; 68.14; 128.15; 128.26; 130.32; 130.41; 131.28; 131.88; 166.66; 166.87.

Для оценки пластифицирующих свойств полученного продукта ПВХ эмульсионный по ГОСТ 14039 тщательно перемешали с полученным продуктом в соотношении 1:1, суспензию отвакуумировали для удаления воздуха, затем вылили в чашку Петри слоем 2 мм и поместили в термостат при 150 °С на 3 мин для желатинизации. В результате получили пленку темного цвета с хорошими эластичными свойствами без видимых признаков выпотевания пластификатора.

Литература

1. Пат. №2404156 РФ Пластификатор для поливинилхлоридных композиций / Лакеев С. Н., Карчевский С. Г. // Опубл. 20.11.2010.
2. Давыдова О. В., Лакеев С. Н., Калимгулова А. М., Ахтямова Р. Р., Майданова И. О., Карчевский С. Г. Исследование применения кислоты терефталевой технической обводненной (ТТФК) в процессе получения пластификаторов диоктилтерефталата (ДОТФ) // Баш. хим. ж.— 2013.— Т.20, №4.— С.95-97.
3. Давыдова О. В., Лакеев С. Н., Майданова И. О., Карчевский С. Г., Ахтямова Р. Р., Калимгулова А. М. Получение пластификатора диоктилтерефталата на основе вторичного полиэтилентерефталата // Промышленное производство и использование эластомеров.— 2013.— №4.— С.44.
4. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров.— М.: Химия, 1982.— 200 с.
5. Лакеев С. Н., Давыдова О. В., Гимранова Г. Г., Федорова А. А. Синтез 2-бис(2-этилгексил)-2,2'-[оксибис(этан-2,1-диил)]дифталата // Мат. IV Всерос. научной конф.и «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)».— Уфа: УГНТУ, 2011.— С.67.
6. Давыдова О. В., Лакеев С. Н., Батраков Д. В., Майданова И. О., Карчевский С. Г., Калмантаев Р. Р. Исследование применения отходов и побочных продуктов нефтехимических производств — головного погона фталевого ангидрида, кубового остатка ректификации 2-этилгексанола и кубового остатка гликолей — в процессе получения пластификатора // БХЖ.— 2014.— Т.21, №2.— С.70-73.

References

1. Lakeev S. N., Karchevskij S. G. *Plastifikator dlya polivinilhloridnyh kompozitsij* [Plasticizer for polyvinyl chloride compositions]. Patent RF, no. 2404156, 2010.
2. Davydova O. V., Lakeev S. N., Kalimgulova A. M., Akhtyamova R. R., Maidanova I. O., Karchevskii S. G. *Issledovanie primeneniya kisloty tereftalevoi tekhnicheskoi obvodnennoi (TTFK) v protsesse polucheniya plastifikatora diokiltireftalata (DOTF)* [Investigation of technical terephthalic acid water-flooded (TTFK) use in dioctylterephthalate (DOTF) plasticizer production]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2013, v.20, no. 4, pp. 95-97.
3. Davydova O. V., Lakeev S. N., Maidanova I. O., Karchevskii S. G., Kalimgulova A. M., Akhtyamova R. R. *Poluchenie plastifikatora diokiltireftalata na osnove vtorichnogo polietilentereftalata* [Receiving plasticiser dioctylterephthalate (DOTP) on the basis of secondary polyethyleneterephthalate summary] *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov* [Industrial production and use elastomers], 2013, no.4, p.44.
4. Barshtein R. S., Kirilovich V. I., Nosovskii Yu. E. *Plastifikatory dlya polimerov*. [Plasticizers for polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 200 p.
5. Lakeev S. N., Davydova O. V., Gimranova G. G., Fedorova A. A. *Sintez bis(2-etilgeksil)-2,2'-[oksibis(etan-2,1-diil)] diftalata* [Synthesis of bis(2-ethylhexyl)-2,2'-[oxybis(ethane-2,1-diyl)] difthalata] *Mat. IV Vseros. nauchnoi konf. «Teoriya i praktika massoobmennyykh protsessov khimicheskoi tehnologii (Marushkinskie chteniya)»* [Proc. of IV All-Russian Sci. Conf. «Theory and practice of mass transfer processes of chemical technology (Reading of Marushkin)»], Ufa, UGNTU Publ.2011, p. 67.
6. Davydova O.V., Lakeev S.N., Batrakov D.V., Majdanova I.O., Karchevskij S.G., Kalmantaev R.R. *Issledovanie primeneniia otkhodov i pobochnykh produktov neftekhimicheskikh proizvodstv — golovnogo pogona ftalevogo angidrida, kubovogo ostatka rektifikatsii 2-etilgeksanola i kubovogo ostatka gli-kolei — v protsesse polucheniia plastifikatora* [Investigation of petrochemical production wastes and by-products — overhead distillate of phthalic anhydride, bottom residues of 2-ethylhexanol distillation, glycols distillation bottoms — use in plasticizer preparation process] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2014, v.21, no. 2, pp. 70-73.