

Р. З. Миннигулов (асп.)¹, О. В. Ишалина (к.т.н., доц.)¹,
С. С. Гатауллин (к.х.н., с.н.с.)², И. О. Майданова (к.х.н., с.н.с.)²,
С. Н. Лакеев (д.х.н., проф.)¹

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ТЕРЕФТАЛАТА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

¹ Уфимский 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
² ООО «ХИМТЕХ-ИНЖИНИРИНГ»
450105, г. Уфа, ул. Путейская, 25; тел. (347) 2164135, e-mail: may.rina2013@gmail.com

R. Z. Minnigulov¹, O. V. Ishalina¹, S. S. Gataullin², I. O. Maydanova², S. N. Lakeev¹

INVESTIGATION OF TRANSESTERIFICATION REACTION OF DI(2-ETHYLHEXANOL)TEREPHTHALATE AND DIETHYLENE GLYCOL

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062 Ufa, Russia; ph. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru
² LLC «KHIMTEKH-INZHINIRING»
25, Puteiskaya Str., 450105 Ufa, Russia; ph. (347) 2164135, e-mail: may.rina2013@gmail.com

С целью получения полиэфирного пластификатора с повышенной температурой вспышки исследована переэтерификация ди(2-этилгексил)-терефталата (ДОТФ) диэтиленгликолем (ДЭГ) в мольном соотношении реагентов 2:1, соответственно, в присутствии катализатора тетрабутоксититана. Установлено, что реакция протекает с образованием равновесной смеси веществ, в которой присутствуют ДОТФ и различные продукты переэтерификации. Полученная смесь обладает хорошими пластифицирующими свойствами и температурой вспышки 228–230 °С, что существенно выше, чем у исходного ДОТФ (208 °С).

Ключевые слова: ди(2-этилгексил)терефталат, диоктилтерефталат, ДОТФ, диэтиленгликоль, катализатор тетрабутоксититан, пластификатор ПВХ, реакция переэтерификации

Работа выполнена на средства Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере – государственной некоммерческой организации в форме федерального государственного бюджетного учреждения, образованной в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 3 февраля 1994 г. №65.

In order to preparation of polyester plasticizer with high flashpoint authors was studied the reaction of transesterification of di(2-ethylhexyl)-terephthalate (DOTP) and diethylene glycol (DEG) in a molar reagent ratio of 2:1, respectively, in the presence of tetrabutoxytitanium catalyst. It was established that reaction proceeds with the formation of an equilibrium mixture of substances which contains DOTP and the various products of transesterification. The obtained mixture has good plasticizing properties and has a flash point of 228–230 °C, significantly higher than the original DOTP (208 °C).

Key words: di(2-ethylhexanol)terephthalate; diethylene glycol; dioctylterephthalate; DOTP; plasticizer for PVC; tetrabutoxytitanium catalyst; transesterification reaction.

The work on the Fund for Assistance to Small Innovative Enterprises in the scientific and technical sphere - public non-profit organization in the form of federal state budgetary institution, formed in accordance with the Decree of the RF Government dated February 3, 1994 №65.

Дата поступления 03.10.16

Поливинилхлорид (ПВХ) является хрупким полимером, и его переработка невозможна без применения пластификаторов. Почти 90% всех производимых в мире пластификаторов для пластмасс используется в производстве изделий из ПВХ, причем около 70% из них — это сложные эфиры фталевой кислоты, преимущественно ди(2-этилгексил)фталат (торговое название — диоктилфталат, ДОФ), а также диизононилфталат (ДИНФ) и диизодецилфталат (ДИДФ). В последнее время в связи с выявленной токсичностью ДОФ, интенсивно исследуется возможность использования в качестве пластификаторов других соединений, в частности, сложных эфиров терефталевой кислоты (ТФК), которые имеют аналогичные фталатам пластифицирующие свойства, доступны, сравнимы по стоимости, но при этом не обладают токсичностью^{1,2}. Основным заменителем ДОФ является ди(2-этилгексил)терефталат (торговое название — диоктилтерефталат, ДОТФ), производство которого в мире за последние 2-3 года значительно увеличилось.

Ранее авторами были разработаны технологии получения пластификатора ДОТФ на основе побочных продуктов производства — технической терефталевой кислоты обводненной и кубового остатка ректификации 2-этилгексанола^{3,4}, а также из ТФК, выделенной из вторичного ПЭТФ⁵. Кроме того, с целью получения целевого полиэфирного пластификатора, имеющего структуру **1** с повышенной температурой вспышки, было проведено исследование взаимодействия фталевого ангидрида (ФА) с эквимольным количеством 2-этилгексанола и далее диэтиленгликолем (ДЭГ), которое показало, что реакция протекает с образованием сложной смеси продуктов этерификации и переэтерификации (схема 1)^{6,7}. Основным соединением оказался ди(2-этилгексил)фталат **2** (содержание в смеси ~54%), а содержание целевого продукта **1** составило ~16%. Также были идентифицированы циклический эфир ФА и ДЭГ **3** (~13%), несимметричный эфир ФА с 2-этилгексанолом и диэтиленгликолем **4** (~9%) и незначительные количества олигомерных соединений. Полученная смесь имела температуру вспышки 228 °С и проявила хорошие пластифицирующие свойства в композиции с ПВХ.

В продолжение исследований получения полиэфирных пластификаторов с повышенной температурой вспышки была изучена реакция переэтерификации диоктилтерефталата диэтиленгликолем с целью синтеза соединения формулы **5** (схема 2).

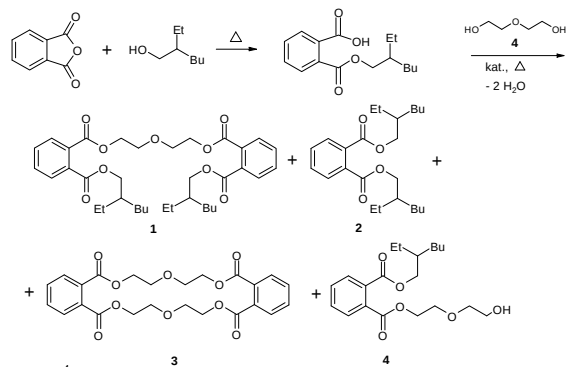


Схема 1

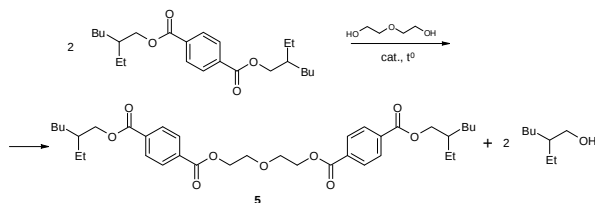


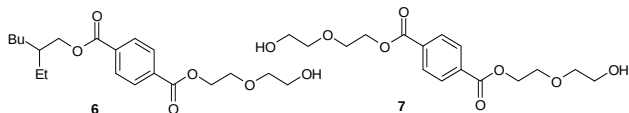
Схема 2

Реакцию проводили при кипячении ДОТФ в ДЭГ при мольном отношении ДОТФ : ДЭГ = 2:1 в присутствии катализатора тетрабутоксититана (0.6% мас.) с одновременным отгоном выделяющегося 2-этилгексанола. Во время отгона 2-этилгексанола фиксировали температуру в парах (160–183 °С). Реакцию закончили, когда температура в парах упала и после некоторого времени не поднималась, а затем быстро пошла вверх, поднявшись до 100 °С. Время реакции — 7 ч. В результате получили продукт, представляющий непрозрачную жидкость беловатого цвета. Реакционную смесь обработали 5%-ным водным раствором NaHCO_3 , упарили воду и полученную смесь отфильтровали. Получили прозрачную, вязкую, слегка желтоватую жидкость с кислотным числом 0.029 мг КОН/г, плотностью 1.03 г/см³ и температурой вспышки 228–230 °С.

ГЖХ анализ отгона показал, что он содержит чистый 2-этилгексанол. Тонкослойная хроматография продукта (петролейный эфир — этилацетат = 10 : 1, проявитель — иод) показала наличие смеси веществ: однопятно с $R_f = 0.7$ (совпадает с ДОТФ) и несколько пятен в области $R_f = 0 - 0.2$.

Анализ спектров ИК, ЯМР ¹Н и ¹³С продукта, сравнение их со спектрами ДОТФ и с смоделированными в программе ACD спектрами соединения **5** позволяет сделать вывод, что продукт представляет собой сложную смесь, в которой присутствуют как исходный ДОТФ, так и различные продукты переэтерификации. Это не только целевой эфир **5**, но и другие возможные эфиры, в том числе эфиры со свободными гидроксильными группами, образуя-

щиеся при взаимодействии 1 молекулы ДОТФ с 1 или 2 молекулами ДЭГ — **6**, **7**.



Об этом свидетельствует наличие сигналов атомов водорода сложноэфирной CH_2 группы 2-этилгексильного фрагмента в области 4.26–4.28 м.д. и гликолевых CH_2 групп в области 3.55–3.92 м.д. и 4.53–4.55 м.д. в спектре ЯМР ^1H . О присутствии молекул с гидроксильной группой свидетельствуют сигналы атомов углерода CH_2 групп, связанных с гидроксильной группой, в области 61.70 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C . В области 64.24 м.д. резонируют сигналы углерода сложноэфирной CH_2 группы гликолевого фрагмента, а в области 67.66–69.05 — сложноэфирной CH_2 группы 2-этилгексильного и CH_2 групп гликолевого фрагментов. О присутствии в смеси симметричных и несимметричных эфиров свидетельствует группа сигналов карбонильных углеродов в области 165.64–165.84 м.д. и ароматических — в области 129.39–134.38 м.д.

Таким образом, реакция протекает с образованием равновесной смеси веществ, в которой присутствуют ДОТФ и различные продукты переэтерификации, при этом температура вспышки смеси 228–230 °С, что существенно выше, чем у исходного ДОТФ (208 °С). Известно, что чем выше температура вспышки, тем при более высокой температуре может перерабатываться полимерная композиция, и тем большей термостабильностью обладает пластикат ⁸.

Исследование пластифицирующих свойств полученного продукта показало, что при нагревании смеси ПВХ — пластификатор в соотношении 1:1 при 180 °С образуется эластичная, белая пленка высокой прочности без видимых признаков выпотевания пластификатора.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе «Speckord-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. ГЖХ спектры записывались на приборе Shimadzu GC 9A (DB-1.1-25 м, 80–280 °С (10 °С/мин), $T_{inj} = 315$ °С). Температуру вспышки в открытом тигле определяли по ГОСТ 4333 на приборе ТВО-2-ПХП.

Описание эксперимента. В колбу, снабженную холодильником, термометром и мешал-

кой, загрузили 137.6 г (0.35 моль) ДОТФ и при перемешивании добавили 18.59 г (0.175 моль) ДЭГ с 0.94 г катализатора тетрабутоксититана (0.6% мас.). Реакционную смесь кипятили при перемешивании, при этом удалялся отгон 2-этилгексанола, который выделяется в результате реакции переэтерификации. Во время отгона фиксировали температуру в парах (160–183 °С). Реакцию считали законченной, когда температура в парах упала и после некоторого времени не поднималась, а затем быстро повысилась до 100 °С. Время реакции — 7 ч. Масса отгона 2-этилгексанола — 33.3 г (72% от теоретически рассчитанного по реакции). Образовавшийся продукт представлял собой мутную массу беловатого цвета. В реакционную смесь добавили 5%-ный водный раствор гидрокарбоната натрия (20 мл) и перемешивали при 80–90 °С в течение 1 ч. При отстаивании разделения на водный и органический слой в реакционной смеси не произошло, поэтому воду упарили и полученную смесь отфильтровали на фильтре Шотта со слоем силикагеля (10 мм). Выделили 86 г (55% мас. от теоретического) прозрачного слегка вязкого жидкого продукта желтоватого оттенка. Кислотное число 0.029 мг КОН/г, плотность 1.03 г/см³, температура вспышки в открытом тигле 228–230 °С.

ИК спектр, /см⁻¹: 1723, 2661–2960, 3431. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): мультиплет 0.91–1.01 (CH_3); мультиплет 1.35–1.51 (CH_2); мультиплет 1.74–1.76 (CH , CH_2); мультиплет 3.55–3.92 (CH_2O); мультиплет 4.26–4.28 (CH_2O); мультиплет 4.53–4.55 (CH_2O); мультиплет 8.05–8.16 (CH аром.). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 11.01; 13.96; 22.90; 23.92; 28.91; 30.51; 38.82; 38.85; 61.70; 64.24; 67.66; 67.73; 69.05; 129.39; 129.41; 129.50; 129.54; 133.56; 133.76; 134.18; 134.38; 165.64; 165.71; 165.84.

Для оценки пластифицирующих свойств полученного продукта его смешивали в соотношении 1:1 с эмульсионным ПВХ по ГОСТ 14039, тщательно перемешали, суспензию выдержали в вакууме для удаления воздуха, затем вылили в чашку Петри слоем 2 мм и поместили в термостат при 180 °С на 8 мин для желатинизации. В результате получили эластичную, белую пленку высокой прочности.

Совместимость пластификатора с ПВХ определяли упрощенным «методом пятна»: на пластифицированную пленку клали лист бумаги, который прижимали рукой. Опыт проводили при комнатной температуре сразу после получения пленки и в процессе хранения при комнатной температуре в течение 20 сут. Выпотевания пластификатора не наблюдалось.

Литература

1. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Муллахметов Р.Ф., Давыдова О.В. Сложноэфирные пластификаторы ПВХ // ЖПХ. — 2016. — Т.89, №1. — С.3-18.
2. Matsumoto M., Hirata-Koizumi M., Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction // Regul. Toxicol. Pharm.— 2008.— V. 50, №1.— Pp. 37-49.
3. Пат. 2404156 РФ. Пластификатор для поливинилхлоридных композиций / Лакеев С.Н., Карчевский С.Г. // Опубл. 20.11.2010.
4. 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 пластификатора диоктилтерефталата (ДОТФ) // Баш. хим. ж.— 2013.— Т.20, №4.— С. 95-97.
5. 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. 44-47.
6. Муллахметов Р.Ф., Давыдова О.В., Майданова И.О., Лакеев С.Н. Исследование реакции этерификации фталевого ангидрида 2-этилгексанолом и диэтиленгликолем с целью получения пластификатора ПВХ // Баш. хим. ж.— 2015.— Т.22, №1.— С.111-114.
7. Муллахметов Р.Ф., Абдуллин М.Ф., Ишалина О.В., Майданова И.О., Лакеев С.Н. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов совместной этерификации фталевого ангидрида 2-этилгексанолом и диэтиленгликолем // Баш. хим. ж.— 2015.— Т.22, №3.— С. 84-87.
8. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров.— М.: Химия, 1982.— 200 с.

References

1. Lakeev S.N., Maydanova I.O., Mullakhmetov R.F., Davydova O.V. *Slozhnoefirnye plastifikatory PVKh* [Ester Plasticizers for Polyvinyl Chloride]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2016, vol.89, no.1, p.3-18.
2. Matsumoto M., Hirata-Koizumi M., Ema M. [Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction]. *Regul Toxicol Pharmacol.*, 2008, vol.50, no.1, pp. 37-49.
3. Lakeev S.N., Karchevskij S.G. *Plastifikator dlja polivinilhloridnyh kompozicij* [Plasticizer for polyvinyl chloride compositions] Patent RF, no. 2404156, 2010.
4. 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 dioktiltereftalata (DOTF)* [Investigation of technical terephthalic acid water-flooded (TTFK) use in dioctylterephthalate (DOTF) plasticizer production]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2013, vol.20, no. 4, pp. 95-97.
5. Davydova O.V., Lakeev S.N., Maidanova I.O., Karchevskii S.G., Kalimgulova A.M., Akhtyamova R.R. *Poluchenie plastifikatora dioktiltereftalata na osnove vtorichnogo polijetilentereftalata* [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.44-47.
6. Mullakhmetov R.F., Davydova O.V., Maydanova I.O., Lakeev S.N. *Issledovanie reaktsii eterifikatsii ftalevogo ангидрида 2-etilgeksanolom i dietilenglikolem s tsel'yu polucheniya plastifikatora PVKh* [Investigation of esterification reaction of phthalic anhydride by 2-ethylhexanol and diethylene glycol with the aim of obtaining of plasticizer PVC] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2015, vol.22, no.1, pp.111-114.
7. Mullakhmetov R.F., Abdullin M.F., Ishalina O.V., Maydanova I.O., Lakeev S.N. *Khromato mass spektrometricheskoe issledovanie produktov sovmestnoy eterifikatsii ftalevogo ангидрида 2-etilgeksanolom i dietilenglikolem* [Investigation of joint esterification of phthalic anhydride by 2-ethylhexanol and diethylene glycol by the chromate- mass spectrometry method] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2015, T.22, no. 3, P.84-87.
8. Barshtejn R.S., Kirilovich V.I., Nosovskij Ju.E. *Plastifikatory dlya polimerov* [Plasticizers for polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 200 p.