

СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (Обзор)

© С. Н. Лакеев,¹ И. О. Майданова,² Р. Ф. Муллахметов,¹ О. В. Давыдова¹

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет

² ООО «ХИМТЕХ-ИНЖИНИРИНГ», Уфа

E-mail: davydova-o-v@mail.ru, lakeevsn@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 декабря 2015 г.

Представлен обзор патентной и научно-технической информации за последние 5 лет о различных аспектах получения сложноэфирных пластификаторов поливинилхлорида. Проанализированы основные тенденции развития этого направления. Представлена информация о новых катализаторах процесса этерификации. Особое внимание уделено пластификаторам на основе терефталевой кислоты как основным перспективным заменителям токсичного диоктилфталата. Рассмотрены результаты исследований по синтезу и свойствам нефталатных пластификаторов на основе бензола, толуола, нафталина, циклогексана и норборнена. Обсуждены методы синтеза и перспективы применения пластификаторов на основе возобновляемого растительного сырья — цитратов, сукцинатов, триглицеридов, эфиров жирных кислот, производных сахаров.

Введение

Пластификаторы — органические соединения, применяемые для модификации свойств полимеров. Пластификаторы не вступают в химическую реакцию с высокомолекулярными соединениями, но, включаясь в матрицу полимера, придают ему эластичность, снижают температуру переработки, вязкость расплава, увеличивают тепло- и морозостойкость, диэлектрические свойства изделий, устойчивость к водным и органическим средам. Основные требования к пластификаторам — низкая экстрагируемость водой, маслами и моющими средствами, хорошая совместимость с полимером, низкая летучесть, химическая стойкость и эффективность пластифицирующего действия, нетоксичность, низкая стоимость [1, 2].

В качестве пластификаторов могут применяться органические соединения различных классов — сложные эфиры дикарбоновых и фосфорной кислот, углеводороды и их производные, растительные масла и продукты их модификации и др.

Основную часть (90% рынка) составляют сложноэфирные пластификаторы, из них более 80% — это эфиры *о*-фталевой кислоты. Другие сложные эфиры применяются в значительно меньших объемах и представлены адипинатами, тримеллитатами, терефталатами, себацинатами, азелаинатами, акрилатами, метакрилатами, малеатами, фосфатами, полиэфирами и др.

В последнее время в связи с повышающимися требованиями к экологической безопасности и истощением запасов нефти активно развивается направление, связанное с методами получения и применения биоразлагаемых пластификаторов из возобновляемого растительного сырья. К ним относятся цитраты, сложные эфиры эпоксицированных жирных кислот, сложные эфиры глицерина, полиглицерина и др., которые могут использоваться как для пластификации поливинилхлорида (ПВХ), так и биополимеров — полимолочной кислоты, полигидроксикарбоновых, термопластичного крахмала, белковых пластиков, ацетатов целлюлозы [3, 4].

Основным потребителем пластификаторов (более 90%) является производство изделий из ПВХ. По характеристике действия пластификаторы ПВХ подразделяют на три подгруппы [5]:

— общего назначения, придающие ПВХ необходимую гибкость при оптимальном балансе требуемых свойств и низкой стоимости, к ним относятся преимущественно диалкилфталаты;

— функциональные, придающие дополнительные свойства ПВХ — сильные сольватеры, низкотемпературные, слаболетучие;

— специальные, придающие специальные свойства эластичному ПВХ — слабодиффузионные, стабилизирующего действия, придающие огнестойкость.

Синтез, свойства, классификация, применение пластификаторов, их токсические свойства, механизмы пластификации хорошо изучены и изложены в ряде монографий [1, 2, 5–9] и обзорах [4, 10–13].

В настоящей статье представлены наиболее интересные публикации за последние 5 лет по получению сложноэфирных пластификаторов ПВХ, позволяющие оценить основные тенденции развития этой области на современном этапе. Направления проводимых исследований условно можно разделить на три: поиск и изучение новых более эффективных катализаторов реакции этерификации, усовершенствование и оптимизация технологических процессов получения пластификаторов, разработка новых экологичных («зеленых») малотоксичных пластификаторов как на основе продуктов нефтехимии, так и из возобновляемого растительного сырья.

Катализаторы реакции этерификации

Сложноэфирные пластификаторы получают реакцией этерификации карбоновых кислот или их ангидридов спиртами в присутствии катализаторов при повышенной температуре (130–270°C) с одновременной отгонкой реакционной воды в виде азеотропа со спиртом для смещения равновесия реакции в сторону образования сложного эфира. На ранних этапах производства пластификаторов использовали, как правило, кислые катализаторы (преимущественно серную кислоту, а также бензол- и *n*-толуолсульфокислоты) [2]. Несмотря на высокую эффективность и низкую стоимость, серная кислота в современных производствах практически не используется из-за образования побочных продуктов дегидратации спиртов до олефинов, сульфирования ненасыщенных соединений, необходимости использования большого количества

промывочных вод для нейтрализации эфира-сырца, коррозионной активности. Этих недостатков лишены более экологичные амфотерные катализаторы на основе органических соединений элементов переменной валентности (тетраалкилтитанаты, цирконаты, алкоксикарбоксилаты олова, гафния, комплексы алкилтитанатов с ванадатами, станнатами, карбоксилатами цинка и др.) [2, 14, 15].

Применение амфотерных катализаторов позволяет увеличить степень превращения сырья, многократно использовать оборотные спирты и не требует трудоемкой нейтрализации реакционной массы, а в некоторых случаях позволяет избежать ее. К недостаткам таких катализаторов относится более высокая стоимость по сравнению с катализаторами кислотного типа и необходимость использования повышенной температуры (180–200°C вместо 130–140).

Наибольшее использование в производстве сложноэфирных пластификаторов нашли тетраалкоксититанаты. Кроме того, в последнее время активно развивается направление по использованию гетерогенного катализа, когда реакции протекают на поверхности или в порах катализатора. Преимуществом гетерогенных катализаторов является их легкое отделение, возможность регенерации и многократного использования, низкая стоимость. В частности, большой интерес в качестве катализаторов этерификации вызывают твердые суперкислоты, которые получают нанесением сульфат-анионов на доступные оксиды металлов (Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и др.). Кислотность полученных систем настолько высока, что превосходит 100%-ную серную кислоту. В обзоре [15] проанализировано использование твердых суперкислот, сульфониевых анионообменных смол, цеолитов с нанесенными гетерополиоксидными, ионных органометаллических соединений, солей органических и неорганических кислот, а также ионных жидкостей для производства сложноэфирных пластификаторов.

Ионные жидкости (ИЖ) в связи с развитием направления так называемой «зеленой химии» в последние годы вызывают большой интерес ученых [16–18]. Ионные жидкости — это органические соли с температурой плавления ниже 100°C, высокополярные, состоящие, как правило, из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Ионные жидкости имеют практически нулевое парциальное давление даже при повышенных температурах, термически устойчивы до 300–400°C, негорючие, невзрывоопасные, нетоксичные, способны растворять многие соединения, электрически устойчивы, электропроводны. Они могут использоваться

и как катализаторы различных процессов, и как экологичные растворители. Основным недостатком ИЖ, сдерживающим их широкое промышленное применение, является, с одной стороны, относительно высокая стоимость, с другой — пока еще недостаточная изученность их свойств.

Исследование возможности применения ИЖ для реакций этерификации и получения сложноэфирных пластификаторов началось совсем недавно и имеет хорошие перспективы, так как позволяет значительно увеличить скорость реакции, уменьшить количество побочных продуктов и цветность пластификатора [15]. Ионные жидкости легко выделяются и могут быть использованы многократно. Кроме того, ряд имидазолиниевых, аммониевых, фосфониевых ИЖ могут выступать в роли пластификаторов, по действию аналогичных диоктилфталату (ДОФ), но при этом обладающих значительно меньшей летучестью и горючестью [19, 20].

Публикации по конкретным примерам использования различных катализаторов для получения сложноэфирных пластификаторов рассмотрены ниже.

Пластификаторы на основе фталевых кислот

Фталаты нашли наибольшее применение в качестве пластификаторов благодаря своим свойствам: хорошей совместимости с ПВХ, низкой миграции из пластика, минимальному взаимодействию с полимером при комнатной температуре, хорошей морозостойкости, высоким электроизолирующим свойствам, доступности, технологичности, низкой стоимости. Около 80% мирового потребления приходится на *о*-фталаты: ди(2-этилгексил)-фталат (диоктилфталат, ДОФ), диизонилфталат (ДИНФ) и диизодецилфталат (ДИДФ) [5]. Основным пластификатором ПВХ является ДОФ, производство и применение которого началось еще в 1930 г. ДОФ является стандартом, по которому оценивают пластифицирующие свойства других соединений. Однако в последнее время в связи с выявленной токсичностью *о*-фталатов, особенно ДОФ, наметилась тенденция к замене их на другие сложноэфирные пластификаторы, в первую очередь при производстве медицинских изделий, пищевых упаковок, детских игрушек. Основной альтернативой ДОФ и другим *о*-фталатам могут стать сложные эфиры терефталевой (*п*-фталевой) кислоты, в первую очередь диоктилтерефталат [ди(2-этилгексил)терефталат, ДОТФ], который при прочих равных показателях обеспечивает лучшие низкотемпературные свойства и пониженную летучесть по сравнению с ДОФ, производится из доступ-

ного сырья и по стоимости не намного превышает ДОФ. Многочисленные сравнительные исследования влияния на здоровье ДОФ и ДОТФ показали, что последний в отличие от первого не является токсичным и канцерогенным соединением [21, 22]. О возросшем интересе к «неортофталатным» пластификаторам, в первую очередь эфирам терефталевой и лимонной кислоты, свидетельствует большое число публикаций и патентов, появившихся в последние годы.

Терефталаты получают аналогично *о*-фталатам реакцией этерификации терефталевой кислоты спиртами (используют преимущественно наиболее доступный 2-этилгексанол) в присутствии катализаторов, преимущественно алкилтитанатов, при повышенной температуре 180–270°C либо переэтерификацией диметилтерефталата [2, 23]. Главным отличием синтеза терефталатов является то, что ТФК в отличие от фталевого ангидрида не растворяется в спирте, и поэтому процесс этерификации идет медленнее и требует дополнительных усилий для интенсификации. Поэтому основное внимание уделяется оптимизации проведения процесса этерификации, сокращению его длительности, поиску новых эффективных катализаторов, усовершенствованию методов очистки готового продукта.

Для оптимизации процесса этерификации ТФК используют различные технологические и технические приемы и устройства: пропускание инертного газа через реакционную массу для лучшего удаления азетропа и смещения равновесия в сторону образования эфира, ректификационные колонны, повышенное давление и др. Так, в патентах [24, 25] для увеличения площади взаимодействия реагентов и сокращения времени реакции предложено измельчение ТФК до размера частиц от 5 до 20 мкм и использование псевдооживленного (кипящего) слоя, в патенте [26] — применение особого декомпрессионного клапана для регулирования давления на различных стадиях реакции этерификации, в патенте [27] — использование в технологической линии оригинальной конструкции ректификационной колонны.

Ряд работ посвящен поиску и разработке эффективных катализаторов. В публикации [28] приведен сравнительный анализ процесса получения пластификатора ДОТФ с использованием традиционных катализаторов этерификации и ионных жидкостей и показано, что применение последних существенно сокращает время реакции за счет растворения ТФК и гомогенизации реакционной массы. Китайскими исследователями запатентовано получение и использование в качестве катализаторов синтеза ДОТФ

следующих ИЖ: хлорида бутилпиридинолова [29]; четвертичных аммониевых солей (3–10%), которые выступают как катализатор и растворитель вместе с тетрабутилтитанатом (0.3–0.08%) [30]; комплексных катализаторов, состоящих из 70–95% производных имидазола и 5–30% органических соединений металлов (титана, олова, цинка, кобальта) [31]. Во всех случаях удалось достичь высокой скорости реакции, уменьшения энергоемкости процесса, улучшения качества и цветности продукта.

В патенте [32] для получения ДОТФ успешно используют хелатный катализатор формулы $(RO)_mT-(O-Y-X)_n$ (I), где R — водород или C_1-C_8 линейный или разветвленный алкил; T — титан или цирконий; Y — C_2-C_3 алкилен или двухвалентный фосфатный радикал; X — функциональная группа, содержащая кислород или азот; $m = 1$ или 2; $n = 2$ или 3. Процесс проводят в инертной атмосфере при повышенном давлении.

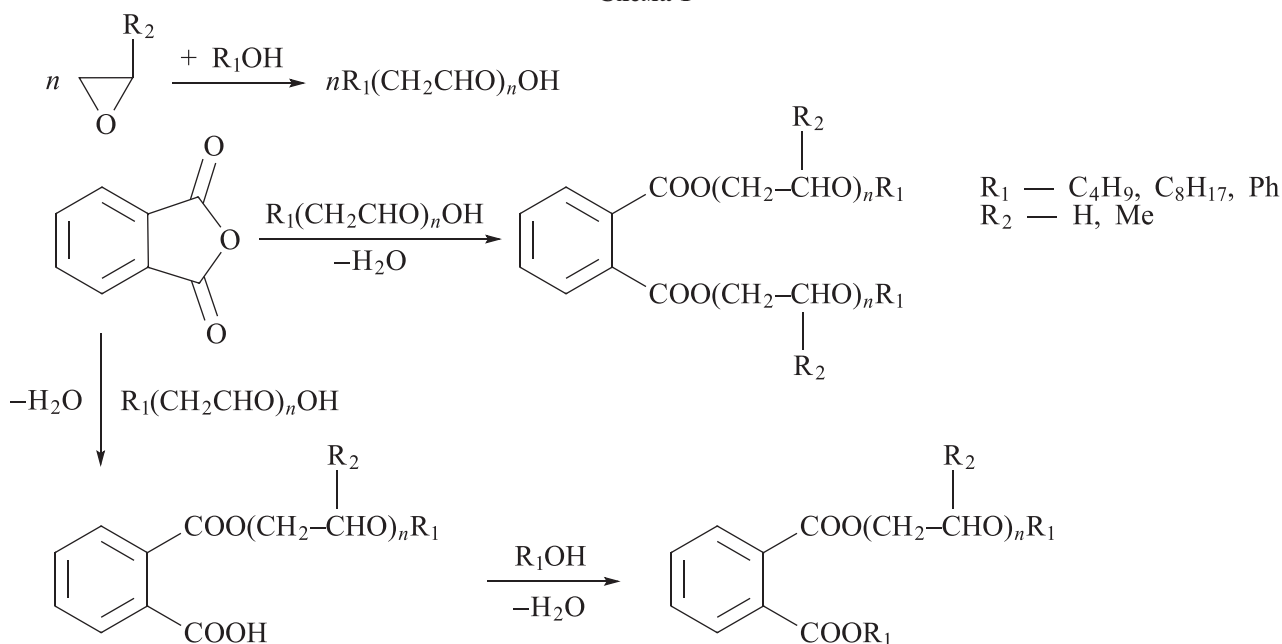
Помимо наиболее доступного 2-этилгексанола в качестве спиртовой компоненты применяются и другие спирты для синтеза пластификаторов. В патенте [33] заявлен синтез смесового пластификатора диизононилтерефталата (ДИНТФ) и пластизоля ПВХ на его основе. Терефталаты с линейными нонильными радикалами при комнатной температуре являются твердыми веществами, что затрудняет их использование. В то же время, как было обнаружено авторами, смеси диизононилтерефталатов, содержащие по меньшей мере два разных нонильных радикала со средней разветвлен-

ностью от 1.0 до 2.2, даже при низких температурах, вплоть до приблизительно -70°C , остаются жидкими.

Запатентован процесс получения и применения диалкилтерефталатов гидроформилированием C_3 или C_4 -олефинов с последующим гидрированием образующихся альдегидов до соответствующих спиртов и дальнейшим их взаимодействием в присутствии катализатора с терефталевой кислотой или производным терефталевой кислоты с образованием диэфира [34]. В патенте [35] описывается получение пластификатора из ТФК и смеси спиртов — неразветвленного первичного спирта с 3–4 атомами углерода и неразветвленного первичного спирта с 8–10 атомами углерода в соотношении 10 : 40–60 : 90.

Несмотря на то что применение *орто*-фталатов в качестве пластификаторов вызывает определенную настороженность в связи с их возможной токсичностью, интерес к ним сохраняется. Заслуживает внимания серия работ Г. К. Аминовой с соавторами, посвященная синтезу и изучению пластифицирующих свойств симметричных и несимметричных фталатов оксиалкилированных спиртов — оксиэтилированного и оксипропилированного 2-этилгексанола, оксипропилированного бутанола, феноксипропанола со степенью оксиалкилирования от 1.4 до 3.0 (схема 1) [36–39]. Полученные пластификаторы повышают текучесть расплава ПВХ композиции, снижают температуру ее переработки и могут использоваться в кабельных пластикатах, в производстве липкой ленты ПВХ и линолеума, в пластикатах строительного назначения.

Схема 1



Достаточно высокая стоимость и дефицит сырья, с одной стороны, рост количества промышленных химических отходов и увеличение экологических проблем — с другой, стимулируют разработку методов получения пластификаторов с использованием отходов или побочных продуктов химических производств. Например, запатентовано получение ДОТФ из технической ТФК, образующейся в качестве побочного продукта при производстве очищенной ТФК и содержащей помимо терефталевой кислоты смесь бензойных кислот. Этерификация смеси изооктанолом дает ДОТФ и смесь бензоатов, последние отделяются, переэтерифицируются диэтиленгликолем и также используются как пластификаторы [40]. В работах Лакеева с соавт. [41–43] изучена и запатентована технология получения дешевого, но качественного пластификатора ДОТФ из технической ТФК обводненной и кубового остатка ректификации 2-этилгексанола, образующегося в качестве отхода при производстве 2-этилгексанола. Этими же авторами [44] предложен способ получения ДОТФ на основе вторичной ТФК, выделенной щелочным гидролизом из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Запатентован способ получения ДОТФ из вторичной ТФК с использованием в качестве катализатора тетрабутилтитаната, нанесенного на натриевый цеолит в соотношении 1:1–1:10 [45]. Полученный ДОТФ предлагается использовать в смеси с переэтерифицированными изооктанолом растительными маслами в соотношении 10:1–50:1 соответственно.

Нефталатные пластификаторы

Как уже отмечено выше, на современном этапе идет активный поиск малотоксичных нефталатных сложноэфирных соединений, которые смогли бы заменить фталаты по крайней мере в таких областях, как производство игрушек и товаров для детей, медицинских изделий, пищевых пленок и т. п. С этой целью получают и исследуют новые сложноэфирные производные бензойной и алифатических кислот, циклогексан- и циклогексенкарбоксилатов, норборнена и норборнана и других соединений, а также сложные эфиры на основе биоорганических веществ и соединений — растительных масел, глицерина, лимонной кислоты, сахаров и т. д.

Пока полноценной замены фталатам, прежде всего по сочетанию оптимальных пластифицирующих свойств и невысокой стоимости, найти не удалось, но интерес к этой теме не ослабевает и получено много перспективных результатов.

Пластификаторы на основе сложных эфиров алифатических дикарбоновых кислот. Сложные эфиры алифатических дикарбоновых кислот (от щавелевой до декандикарбоновой) применяются преимущественно в качестве вторичных пластификаторов для улучшения низкотемпературных свойств пластиков. Они нетоксичны, отличаются устойчивостью, низкой летучестью, придают изделию хорошую морозостойкость, снижают вязкость пластизолей. Их можно использовать как первичные пластификаторы в прозрачной ПВХ пленке для пищевых продуктов. В промышленных количествах доступны эфиры адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот с 2-этилгексанолом, октанолом, изонанолом и другими спиртами C_8 – C_{12} . Наибольшее применение находят адипинаты. Публикации, посвященные этим пластификаторам, рассматривают вопросы применения модифицированных каталитических систем, получения новых производных и исследования их пластифицирующих свойств. Например, описано успешное использование в качестве катализатора твердой суперкислоты SO_4^{2-}/ZrO_2 для получения дигексилсебацата [46]. Синтез ди-2-этилгексилосексаксана на тетрабутилтитановом катализаторе и свойства ПВХ композиций с его использованием (температура стеклования, вязкость, реологические свойства, прочность на разрыв, относительное удлинение при разрыве и др.) подробно исследованы в работе [47]. Оптимальные условия получения политриэтиленгликольадипината со средней молекулярной массой 6827 и выходом 99.85% описаны в работе [48]. Эфир получали в присутствии 0.5% тетрабутилтитаната этерификацией адипиновой кислоты триэтиленгликолем в соотношении 1:1.2 при 200°C. В качестве эффективных пластификаторов ПВХ в патенте [49] заявлены эфиры алифатических тетракарбоновых кислот — 1,2,3,4-бутантетракарбоновой и 1,2,3,4-циклопентантетракарбоновой — с линейными и разветвленными спиртами C_5 – C_8 .

В ряде публикаций китайских авторов исследованы методы получения и свойства низкотемпературных пластификаторов на основе жидких отходов производства капролактама, состоящих из смеси одно- и двухосновных кислот с преимущественным содержанием адипиновой кислоты (так называемые нейлоновые кислоты). В качестве спиртовой компоненты использовались 1,2-пропандиол, диэтиленгликоль [50], бутанол и изобутанол [51].

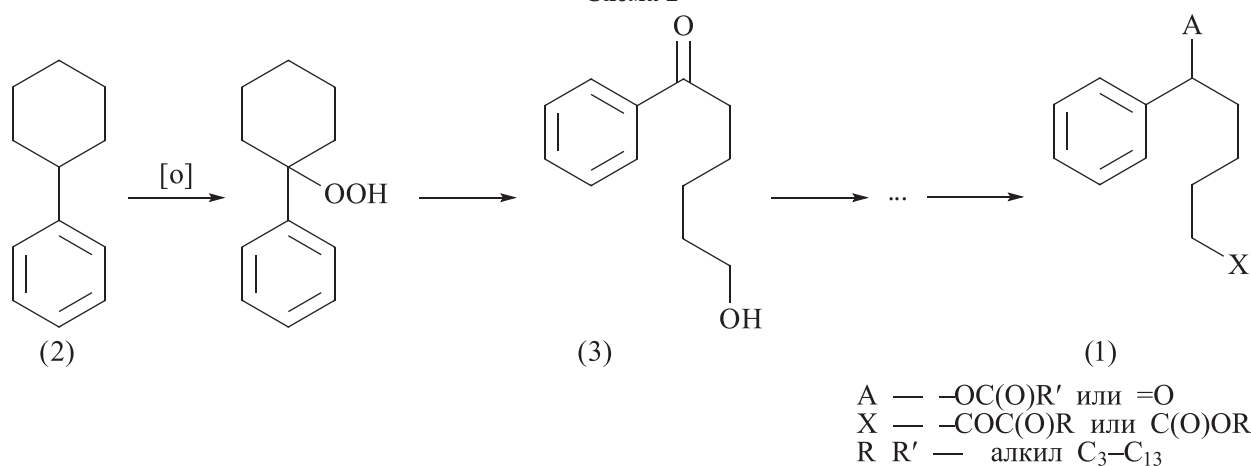
Нефталатные ароматические сложноэфирные пластификаторы. Из нефталатных ароматических сложноэфирных пластификаторов ПВХ наиболее широко известны бензоатные пластификаторы, ко-

торые используются с 40-х г XX в. Они относятся к группе специальных пластификаторов и обладают более высокой сольватирующей способностью в отношении ПВХ, чем фталаты, уменьшают температуры желатинизации пластизолов и увеличивают скорость их переработки. В промышленности используют моно- и дибензоаты, которые получают обычно прямой этерификацией бензойной кислоты соответственно моноспиртами или гликолями. Крупнейшим производителем бензоатов в мире является компания Velsicol Chemical Corporation (торговая марка Benzoflex) [9]. Бензоатные пластификаторы достаточно хорошо изучены, и новые публикации по этой теме посвящены либо получению и исследованию в ПВХ композициях новых производных бензойной кислоты, либо изучению более эффективных катализаторов этерификации. Так, запатентован эффективный способ получения изононилбензоата и других эфиров бензойной кис-

лоты со спиртами C_7-C_{13} в присутствии соединений олова [52]. Показана возможность увеличения скорости синтеза диэтиленгликольдибензоата в присутствии *n*-толуолсульфокислоты почти в 20 раз при воздействии микроволнового облучения мощностью 600 Вт [53].

Получению и изучению пластифицирующих свойств нефталатных ароматических эфиров посвящена серия патентов американских исследователей [54–58]. В патенте [54] заявлены методы получения моно- и диэфирных пластификаторов общей формулы (1) из циклогексилбензола (2) путем последовательных превращений его в 6-гидроксилгексилфенон (3) и затем в моно- и диэфиры (1) реакциями с одной или смесью C_4-C_{13} кислот и (или) C_4-C_{13} спиртов (схема 2). Изучены пластифицирующие свойства полученных соединений в ПВХ пластизолах в сравнении с ДИНФ.

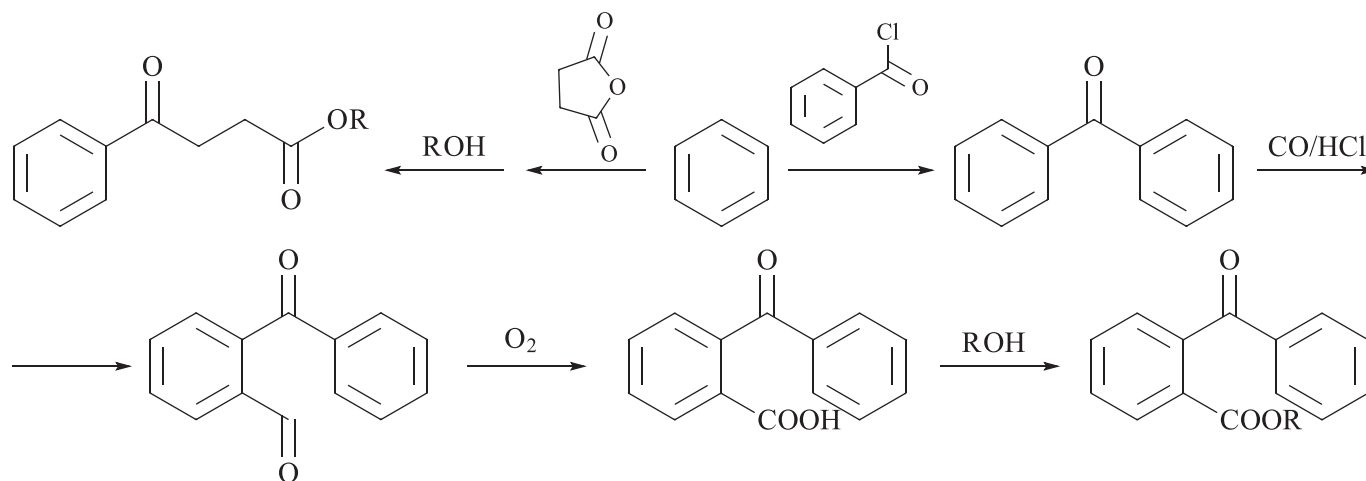
Схема 2



В патентах [55, 56] в качестве пластификаторов ПВХ и других полимеров заявлены сложные эфиры кетокислот, полученные ацилированием ароматической молекулы (бензола, толуола, ксилола, нафталина

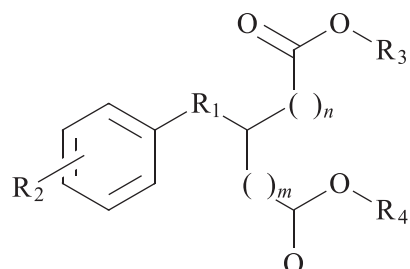
и др.) циклическими и галогенангидридами по реакции Фриделя–Крафтса с последующей этерификацией спиртами C_4-C_{13} (схема 3). Ароматическая часть может быть потом прогидрирована.

Схема 3



Этими же авторами запатентованы способы получения алкилароматических пластификаторов общей формулы (4) взаимодействием либо бензола и его производных с малеиновым ангидридом в присут-

ствии инициатора свободнорадикального алкилирования с последующим взаимодействием аддукта со спиртами, либо реакцией галогенароматического соединения с диалкилмалонатом [57]:

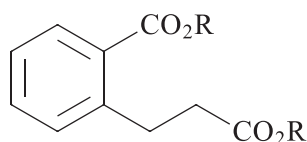


(4)

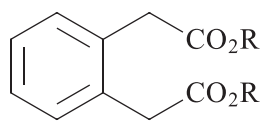
$n = 0-3; m = 0-3$
 $R_1 — C_xH_{2x}, x = 0-4$ или циклогексил
 $R_2 — H, C_1-C_6$ alkyl
 $R_3, R_4 — C_5-C_9$ alkyl

Фенилдиэфирные пластификаторы (5)–(8), методы их получения и применения заявлены теми же авторами в патенте [58]. Получают соединения (5)–(8) либо селективным гидрированием нафталина с образованием частично гидрированного производного, последующим его окислением кислородом с обра-

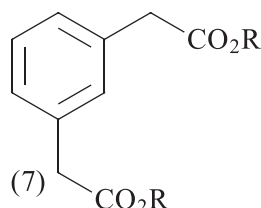
зованием дикислоты и далее этерификацией спиртами, либо с помощью селективного бромирования ксилолов с образованием бисбромметилбензолов, их каталитическим карбоксилированием до фенилдиэстеров с последующей переэтерификацией спиртами C_4-C_{14} :



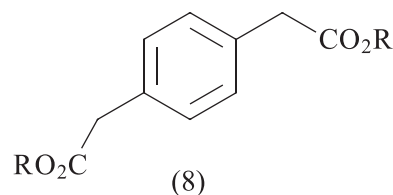
(5)



(6)



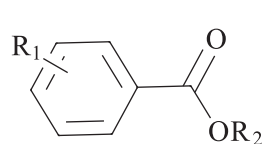
(7)



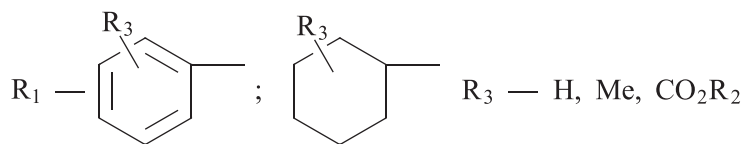
(8)

Пластификаторы общей формулы (9), где R_1 — насыщенный или ароматический циклический углеводород с алкильным или сложноэфирным заместителем, R_2 — углеводородный остаток спиртов C_4-C_{14} , способы их получения и пластизольные композиции ПВХ с заявленными соединениями описаны в серии

патентов [59–63]. Получают соединения (9) исходя из бензола или его алкильного производного последовательными превращениями в алкилбифенил- или алкилциклогексилбензол с последующим окислением алкильной группы до карбоксильной и этерификацией карбоксильной группы спиртами C_4-C_{14} :



(9)

 $R_2 — C_4H_9-C_{14}H_{29}$

Пластификаторы на основе циклогексан- и циклогексенкарбоксилатов. Циклогексанкарбоксилаты обладают сходными пластифицирующими свойствами с *o*-фталатными, но при этом являются нетоксичными, биоразлагающимися, с низкими сенсibiliзирующими свойствами и могут применяться в тех областях, где важна безопасность для здоровья и окружающей среды. Известным химическим концерном BASF в 2002 г. налажено производство диизононилциклогексан-1,2-дикарбоксилата (Hexamoll® DINCH®), кото-

рый широко используется при производстве игрушек в Европе и Азии.

Получение циклогександикарбоксилатов может осуществляться двумя путями — либо гидрированием фталатов, либо реакцией Дильса–Альдера диенов и малеинового ангидрида с последующей этерификацией спиртами. В статье [64] описан синтез диизононилциклогексан-1,2-карбоксилата этерификацией гексагидрофталевого ангидрида (ГГФА) 2-этилгексанолом в присутствии серной кислоты и проведены

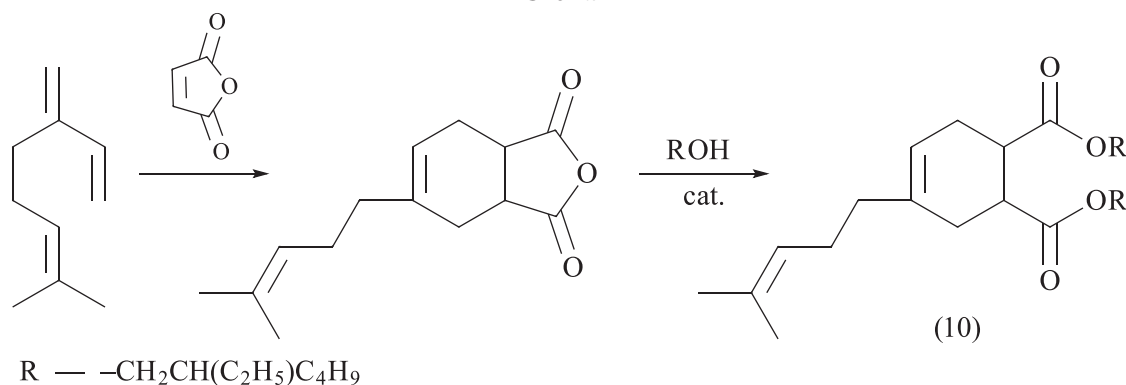
сравнительные исследования пластифицирующих свойств полученного эфира, ДОФ, диизононилциклогексан-1,2-карбоксилата (ДИНЦГ), триоктилтримеллитата и ацетилтрибутилцитрата в ПВХ пластизолях. В работе [65] изучено применение в качестве катализатора реакции ГГФА с изеооктанолом метансульфоновой кислоты: реакция проходит за 2.5 ч с выходом 99.15%. Запатентована технология получения ДИНЦГ из ГГФА в присутствии комплексного катализатора, состоящего из алкоксититаната и оксида олова [66].

Пластификатор, содержащий эпоксигруппу и обладающий дополнительно термостабилизирующими

свойствами, получен этерификацией тетрагидрофталевого ангидрида (ТГФА) диэтиленгликолем и 2-этилгексаноном в присутствии тетрабутилтитаната с последующим эпексидированием двойной связи циклогексенового кольца надмуравьиной кислотой [67].

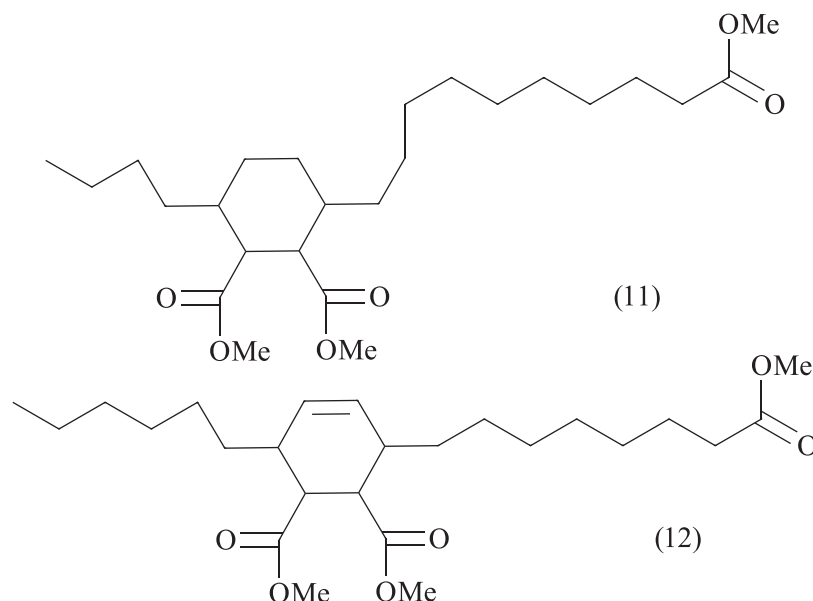
Разработан путь синтеза циклогексенового диэфира (10) из природного монотерпена β -мирцена реакцией с малеиновым ангидридом и последующей этерификацией изеооктанолом в присутствии ионной жидкости $[\text{HSO}_3\text{-bmim}]^+$ [68] (схема 4). Ненасыщенный эфир (10) показал лучшие пластифицирующие свойства, чем ДОФ.

Схема 4

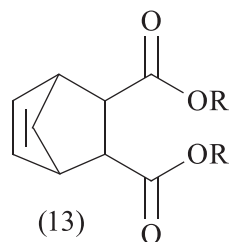


На основе метиловых эфиров элеостеариновой и линолевой кислот, полученных из масел календулы и семян тунгового дерева, синтезированы и изучены в качестве потенциальных пластификаторов ПВХ триэфиры циклогексен- и циклогексантрикарбоновой кислот [69]. Реакция эфиров элеостеариновой и линолевой кислот с малеиновым ангидридом дала

соответствующие циклогексеновые аддукты, которые были преобразованы в триэфиры этерификацией спиртами (метиловый, этиловый, изобутиловый). Для получения циклогексанового производного триэфиры гидрировали на палладиевом катализаторе. Триметилловые эфиры (11), (12) показали очень хорошую совместимость с ПВХ, превосходящую ДОФ:



Пластификаторы на основе производных норборнена. Сложноэфирные производные норборнена близки по строению и свойствам к циклогексанкарбоксилатам. В серии работ Park с соавт. [70–72] изучены

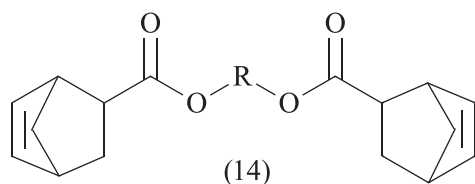


Эфиры получали по реакции Дильса–Альдера при нагревании дициклопентадиена (ДЦПД) с диэфирами малеиновой кислоты [дибутилмалеатом, ди(2-этилгексил)малеатом] в присутствии $TiCl_4$ либо этерификацией 5-норборнен-2,3-дикарбоксиангидрида 2-этилгексанолам, н.-октанолом, н.-деканолом.

В качестве пластификаторов ПВХ запатентованы также сложноэфирные производные норборнена [73]. Полученный из малеинового ангидрида и ДЦПД ангидрид норборнена этерифицируют спиртом, выбранным из группы спиртов C_4 – C_{13} с различной степенью разветвления, и далее двойную связь норборненового

фрагмента либо гидрируют, либо эпоксидируют, либо гидроформируют и окисляют до карбоксильной группы, которую этерифицируют этим же или другим спиртом.

В патенте [74] заявлен способ получения и использования для пластификации ПВХ динорборненовых сложных эфиров (14), синтезированных взаимодействием дициклопентадиена с диакрилатами (этиленгликоль-, диэтиленгликоль-, 1,6-гександиол-, 1,4-бутандиолдиакрилат и др.) в присутствии кислот Льюиса в качестве катализатора. Реакция проводится при 0–40°C и атмосферном давлении:



$n = 1-15$

R — линейная или разветвленная алкиленовая группа с числом углеродов от 1 до 20

Все полученные эфиры норборнена и норборнена проявили пластифицирующие свойства, аналогичные свойствам ДОФ.

Пластификаторы на основе возобновляемых биоматериалов

Ужесточающиеся требования к безопасности полимерных материалов для здоровья человека и окружающей среды, а также мировая тенденция к сокращению применения веществ, полученных на основе нефти, стимулируют проведение широких исследований по получению и применению пластификаторов на основе растительного сырья, обладающих низкой токсичностью, низкой миграцией и хорошей совместимостью с полимерами. Эта группа включает преимущественно эфиры лимонной кислоты, эпоксидированные растительные масла, сложные эфиры жирных кислот, глицерина, сахаров.

Цитраты. Определенные эфиры лимонной кислоты используются как нетоксичные пластификаторы при производстве игрушек, пищевых и медицинских изделий. Для пластификации ПВХ применяют преимущественно ацетил-три-н.-бутилцитрат (Citroflex A-4), ацетил-три-н.-гексилцитрат (Citroflex A-6), н.-бутил-три-н.-гексилцитрат (Citroflex B-6) [9]. Лимонная кислота содержит три карбоксильные и одну гидроксильную группы. Получают цитраты взаимодействием лимонной кислоты с тремя молекулами спирта с последующим ацетилированием при необходимости свободной гидроксильной группы уксусной кислотой (или уксусным ангидридом). Реакция этерификации может проходить и без применения катализатора, однако для интенсификации процесса обычно используют катализаторы. В публикациях последних лет значительное место уделено подбору эффективных и недорогих катализаторов процесса этерификации.

В серии работ китайских авторов синтезированы и исследованы гетерогенные катализаторы для получения цитратов: гетерополикислоты, нанесенные на монтмориллонит (MMT) [75]; нанесенные на пористые носители твердые суперкислоты $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ [76], $S_2O_8^{2-}/SnO_2-SiO_2$ [77], $SO_4^{2-}/Fe-MMT$ [78], $SO_4^{2-}/Zr-MCM-41$ [79], $TiSO_4/SiO_2$ [80]; сильноокислотные ионообменные смолы [81]; катионообменные смолы, импрегнированные биметаллическими кислотами Льюиса [82, 83]; NH_2SO_3H [84]; $NaHSO_4$ [85]; *n*-толуолсульфокислота, нанесенная на активированный уголь [86]. Показано, что при определенных условиях (130–150°C, 4–7 ч) выход цитратов может достигать более 97%, катализаторы легко выделяются и могут использоваться многократно. В статье [87] исследована каталитическая активность ионной жидкости $[HSO_3-mpsim]HSO_4$ [$mpsim$ — 1-метил-3-(3-сульфопропил)имидазолий]: при 110–150°C конверсия лимонной кислоты за 3 ч достигает 99,0%. Ионная жидкость легко отделяется и может повторно использоваться до 8 раз без дополнительной обработки. В статье [88] описано получение триоктилцитрата при микроволновом облучении мощностью 600 Вт и катализе сильноокислыми катионообменными смолами. Время реакции составило 35 мин, температура — 180°C, выход — более 95%.

Новые пластификаторы октадецилацилтрибутилцитрат (ОДАТБЦ) [89] и октадецилацилтриэтилцитрат [90] синтезированы взаимодействием трибутил- и триэтилцитратов с октадецилацетилхлоридом. ОДАТБЦ представляет собой воскообразное вещество белого цвета с температурой плавления 43–45°C, температурой вспышки 223°C, кислотным числом 10,13 мг КОН/г. ПВХ, пластифицированный ОДАТБЦ, показал лучшие значения прочности на разрыв, удлинения при разрыве и морозоустойчивости по сравнению с образцами, пластифицированными ДОФ. Заслуживает внимания патент [91], предлагающий экономичный одnoreакторный способ получения цитратов с высокой степенью чистоты. Процесс состоит из двух стадий: 1) получение алкилцитратов, 2) получение их ацелированных производных. При этом исключаются очистка и выделение продукта со стадии 1 или добавление катализатора для стадии 2. В качестве катализатора процесса используют водостойкие трифлаты металлов (висмута, неодима, лантаноидов), которые добавляются в малом количестве (0,05 мас%) и могут быть легко выделены (например, экстракцией водой) и применены повторно.

Пластификаторы на основе янтарной кислоты. Как уже отмечено выше, эфиры алифатических кислот ис-

пользуются в качестве вторичных пластификаторов для придания полимерным материалам устойчивости к низким температурам. Стандартным и наиболее широко применяемым пластификатором данного класса является ди-2-этилгексиладипинат. Развитие эффективных микробиологических методов получения янтарной (бутандиовой) кислоты, позволяющих производить продукт с высокой чистотой и в больших количествах, дало толчок интенсивным исследованиям сукцинатов в качестве пластификаторов. Сукцинаты отличаются от фталатов низкой токсичностью и высокой биоразлагаемостью и в перспективе могут использоваться при получении пищевых и медицинских пластикаторов. Компании BASF и Purac создали в испанском Монтмело совместное предприятие Succinity по производству янтарной кислоты из возобновляемого сырья мощностью 10 тыс. т/год, которое в 2013 г. выпустило первую коммерческую партию. В дополнение к этим мощностям Succinity планирует построить еще один крупномасштабный завод.

В работе [92] изучены пластифицирующие свойства диэтилсукцината (ДЭС), дибутилсукцината (ДБС), дигексилсукцината (ДГС) и диоктилсукцината (ДОС) в ПВХ композициях и показано, что ДГС и ДОС значительно эффективнее (при меньших концентрациях) снижают температуру стеклования, чем ДОФ. ДЭС и ДБС менее эффективны: для достижения того же эффекта требуется большее количество, кроме того, они обладают большей способностью к диффузии. Этими же авторами установлено, что использование смеси высокомолекулярных (дидецил-, дидодецил-) и низкомолекулярных сукцинатов (ДЭС, ДГС и ДОС) при пластификации ПВХ более эффективно по сравнению с применением индивидуальных эфиров янтарной кислоты [93]. Запатентован метод получения и использования в качестве пластификаторов ПВХ смеси эфиров янтарной кислоты, имеющих линейные и незначительное количество разветвленных алкильных радикалов C_9 , а также не более 15 мас% алкильных радикалов меньше C_9 и не более 25 мас% алкильных радикалов больше C_9 [94]. Полученный в соответствии с изобретением пластификатор имеет пониженную летучесть, обеспечивает уменьшение вязкости пластизолей, улучшает термостабильность изделий. Улучшенные показатели теплостойкости пластификаторов ПВХ обеспечивает использование смеси бис(2-этилгексил)сукцината и эпоксицированного соевого масла [95].

Пластификаторы на основе глицерина и растительных масел. В последние годы большой интерес вызы-

вает направление исследований, связанное с использованием глицерина как дешевого и экологичного сырья для получения триглицеридных пластификаторов ПВХ и других полимеров. Особенно это стало актуально в связи с развитием технологий получения биодизеля переэтерификацией растительных масел метанолом (или другими спиртами). В результате образуются метиловые эфиры жирных кислот растительных масел (биодизель) и глицерин в виде побочного продукта. Из глицеридных пластификаторов наиболее изучены трибензоаты (ГТБ) и триацетаты глицерина (ГТА). ГТБ проявили свойства в полимерных композициях, схожие с ДОФ, тогда как более дешевые ГТА показали плохую совместимость с ПВХ. Хорошие пластифицирующие свойства показали также смесевые глицериды, синтезированные из глицерина, уксусной и бензойной кислот, взятых в различных соотношениях [96], и глицерина и бензойной, толуиловой и алифатических кислот, где общее число углеродных атомов триэфирных групп равно 20–25 и включает 1 или 2 арильные группы [97]. Такие пластификаторы обладают свойствами, аналогичными фталатным: имеют подходящую температуру застывания, эффективно снижают температуру стеклования, обладают низкой летучестью, повышенной совместимостью, повышенной гидролитической стабильностью, отличными низкотемпературными свойствами. Способы получения триглицеридных пластификаторов из глицерина и кислот, синтезированных окислением смеси малоразветвленных альдегидов C_5 – C_{10} (продуктов гидроформилирования олигомеров пропилена), и пластизольные композиции на их основе заявлены в патентах [98–101]. Разработан процесс получения олигомерного пластификатора, имеющего хорошую совместимость с ПВХ и высокую температуру вспышки ($>220^\circ\text{C}$) [102]. Пластификатор получают последовательными реакциями полимеризации биодизельного глицерина в присутствии щелочи с контролем степени полимеризации, этерификации полиглицерина олеиновой кислотой и затем уксусным ангидридом с образованием олеинового эфира ацетилполиглицерола, эпексидированием двойных связей надмуравьиной кислотой в присутствии толуолсульфокислоты. Сравнение свойств ПВХ композиций, пластифицированных ДОФ и триглицеридами, пока-

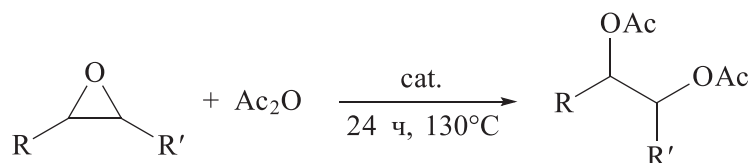
зало, что последние имеют большой потенциал для использования в качестве первичных пластификаторов.

Метиловые эфиры жирных кислот, образующиеся в процессе получения биодизеля, также являются перспективным сырьем для получения биопластификаторов. Известно применение эпексидированных растительных масел в качестве вторичных пластификаторов и термостабилизаторов ПВХ. Их недостатком является низкая растворимость в полимерной матрице. Однако эпексидированные метиловые эфиры жирных кислот лишены этого недостатка – они более растворимы в ПВХ и обеспечивают хорошую гибкость пластика даже при низких температурах. Кроме того, они обладают низкой диффузией, низкой летучестью и высокой биоразлагаемостью. В работе [103] исследованы условия получения метиловых эфиров эпексидированных жирных кислот соевого масла реакцией биодизеля с надуксусной кислотой и методы их очистки от насыщенных эфиров жирных кислот, которые имеют очень низкое сродство с полимерной матрицей и, мигрируя на поверхность пластика, ухудшают его свойства. Запатентована пластифицирующая смесь, заменяющая ДОФ и состоящая из первичного пластификатора, содержащего эпексидированные эфиры жирных кислот биодизеля, и вторичного пластификатора — эпексидированных масел (соевое, льняное и др.) [104].

Синтез пластификаторов переэтерификацией эпексидированных растительных масел полигликолями и исследование механических свойств композиций ПВХ, пластифицированных этими соединениями, осуществлен в работе [105]. Полученные пластификаторы показали лучшую совместимость с ПВХ, чем эпексидированное соевое масло, и обеспечили лучшие механические свойства пластика, чем ДОФ.

В работе Fogassy с соавт. [106] в качестве биопластификаторов ПВХ испытаны полиацетаты, полученные из растительных масел тремя последовательными реакциями — метанолизом, эпексидированием и раскрытием эпексидного кольца уксусным ангидридом в присутствии слабощелочного катализатора (гидротальцит, четвертичные аммониевые соли) (схема 5). Показано, что в пластизольных композициях они ведут себя так же, как и фталатные пластификаторы.

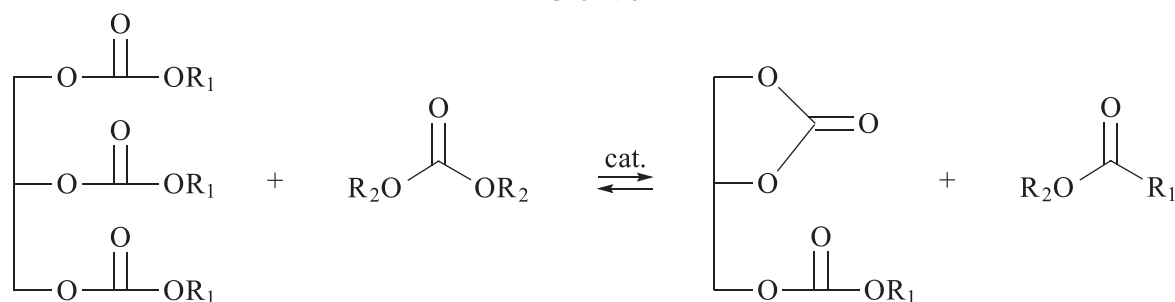
Схема 5



Запатентован пластификатор, состоящий из смеси алкиловых эфиров эпоксирированных жирных кислот и циклических карбонатных эфиров глицерина [107]. Пластификатор получают переэтерификацией

эпоксирированного растительного масла диалкилкарбонатами (диметил-, диэтил-, метилэтилкарбонат) в присутствии катализатора MeONa (схема 6).

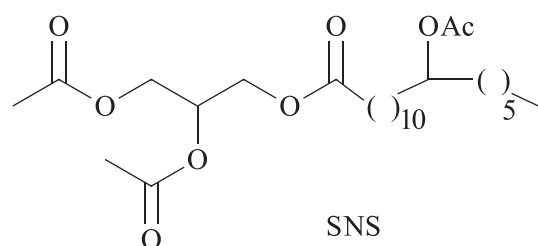
Схема 6



R_1 — эпоксирированный остаток жирной кислоты, R_2 — Me, Et

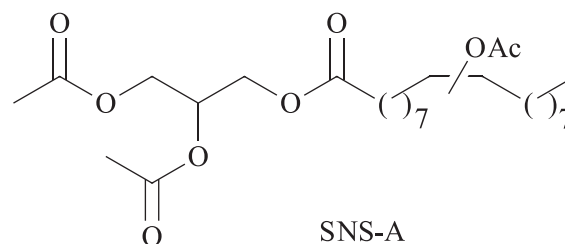
Запатентован способ производства высокочистых эфиров ненасыщенных жирных кислот, получаемых каталитической переэтерификацией при пониженном давлении метиловых эфиров жирных кислот биодизеля спиртами, содержащими 5–7-членные циклы (бензиловый, фурфуроловый, циклогексиловый и др.), с последующим эпоксирированием двойной связи, которые могут использоваться в качестве первичных пластификаторов или в смеси с фталатными пластификаторами [108]. Пластификатор, полученный этерификацией бензиловым спиртом жирных кислот дегидратированного касторового масла в присутствии каталитической системы сульфат натрия–дибутилолвадилаурат, всесторонне исследован как заменитель ДОФ в смеси с эпоксирированным соевым маслом [109]. Показано, что он может заместить до 65% ДОФ в пластикате.

Изучены пластифицирующие свойства эфиров жирных кислот рисового масла с октанолом, диэтиленгликолем и пропиленгликолем, которые показали высокую совместимость с ПВХ и натуральным каучуком, низкую миграцию, снижение температуры стеклования и увеличение относительного удлинения при разрыве полимерных пленок [110].



Пластификаторы на основе сахаров. Производные сахаров могут стать еще одним возобновляемым

В 2008 г. компания Danisco (Италия) выпустила на рынок нетоксичный биоразлагаемый пластификатор PBX под торговой маркой SOFT-N-SAFE GRINDSTEDT™ (SNS), представляющий собой ацетилованный моноглицерид, получаемый на основе касторового масла. Основной компонент SNS — полностью ацетилованный 12-ацетоксиглицеролмоностеарат. Технология состоит из нескольких этапов и начинается с гидрирования двойных связей трех жирных кислот касторового масла с последующей переэтерификацией гидрированного масла глицерином и получением моностеаратглицерида с тремя гидроксильными группами, которые затем ацетируются, давая SNS. Пластификатор обладает свойствами, аналогичными ДОФ и ДИНФ, при более низкой летучести и способности к миграции и может заменить их при производстве пищевой упаковки, медицинских изделий, игрушек. Позднее был получен аналогичный пластификатор на основе более доступного и дешевого подсолнечного масла (SNS-A) по усовершенствованной технологии, состоящей из эпоксирирования *цис*-двойной связи глицеролмоноолеата, последующего гидрирования эпоксида с раскрытием кольца и образованием гидроксильной группы и ацетилования трех гидроксильных групп:

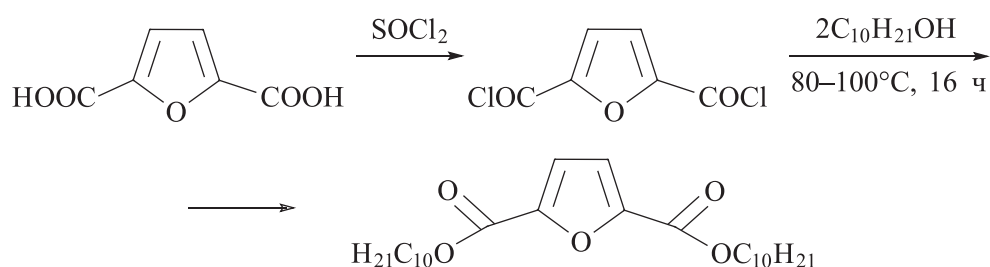


источником сырья для получения пластификаторов. Наиболее перспективной в этом плане является

2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК) благодаря своему структурному сходству с терефталевой кислотой. Сырьем для производства производных фурана служат гексозы (глюкоза, фруктоза), олиго- и полисахара, получаемые из растительного сырья. Еще в 1994–1995 гг. Sanderson с соавт. [111, 112] провели исследования по синтезу и использованию в качестве пластификаторов эфиров ФДКК с *n*-бутанолом, *n*-гексанолам, 2-октанолом и 2-этилгексанолам, а также дифурановых диэфиров. Все пластификаторы показали лучшую совместимость с ПВХ, чем ДОФ, при сопоставимом снижении температуры

стеклования. Более широкое изучение и применение фурановых пластификаторов сдерживаются в первую очередь относительной сложностью получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты и ее достаточно высокой стоимостью. Тем не менее интерес к таким пластификатором сохраняется. Так, в патенте [113] описан способ получения изодецилфуран-2,5-дикарбоксилатов (схема 7) и пластизольные композиции ПВХ на их основе. Изодециловые эфиры ФДКК показали улучшенные свойства гелеобразования и меньшую летучесть по сравнению с другими известными сложными эфирами фурана и фталатами.

Схема 7

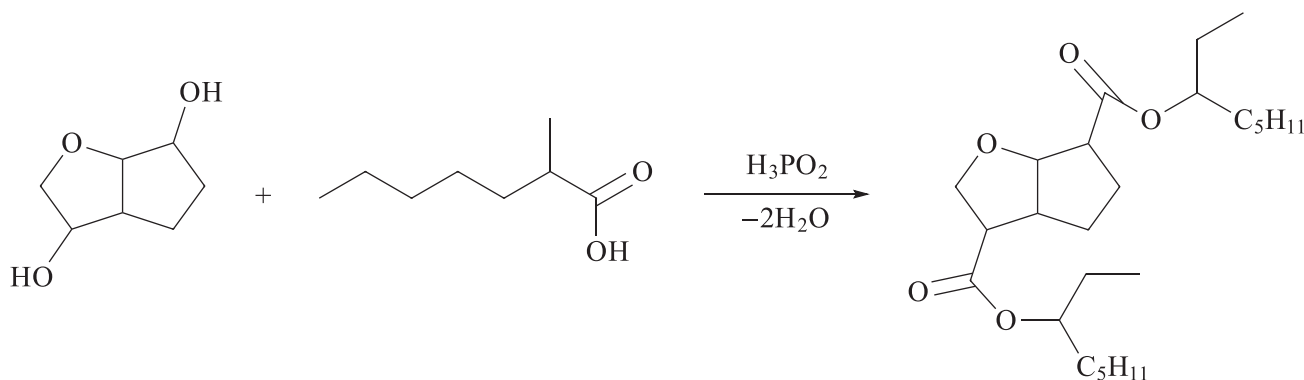


Еще одним перспективным сырьем для получения пластификаторов является изосорбид, который синтезируют путем дегидратации сорбита в присутствии катализаторов кислотного типа. Сложные эфиры изосорбида можно получить тремя способами: 1) взаимодействием с карбоновой кислотой в присутствии кислотного катализатора (серная, метансульфоновая, *n*-толуолсульфоновая кислоты и т. п.) или сильного дегидратирующего агента (карбодиимид, хлороксид фосфора); 2) взаимодействием с низшими алкило-

выми эфирами (метиловый, этиловый, пропиловый или бутиловый) в присутствии ацетата цинка, ацетата марганца, тетраалкоксида титана; 3) взаимодействием с ацилгалогенидами в присутствии акцептора кислоты (пиридин, триэтиламин и т. п.).

В патенте [114] заявлен способ получения диэфира изосорбида с 2-этилгептановой кислотой в присутствии фосфорноватистой кислоты (схема 8) и изучены его пластифицирующие свойства в ПВХ пласти-

Схема 8



В патенте [115] описаны способы получения эфиров изосорбида с C_8 и C_{10} насыщенными и ненасыщенными жирными кислотами и исследованы пластифицирующие свойства смесей этих эфиров в ПВХ

пластизолях. При использовании ненасыщенных жирных кислот двойные связи в полученных эфирах эпоксиризовали. Полученные эфиры показали пластифицирующие свойства, сходные с ДОФ.

Синтезированы и исследованы в пластизолях PBX изосорбиддигексаноат (SDH) и олигомерные эфиры изосорбида с двухосновными кислотами – олиго(изосорбидадипинат) (OSA) и олиго(изосорбидсуберат) (OSS) [116]. Пластификаторы смешивали с PBX и свойства пластиков оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК Фурье-спектроскопии, термогравиметрии и испытаниями на растяжение. Смеси, пластифицированные SDH, проявили почти одинаковые свойства с PBX, пластифицированным ДОФ. Смеси, содержащие OSA и OSS, обладали лучшей термостойкостью, но более низким напряжением при разрыве.

Этой же группой ученых разрабатываются методы синтеза сложных эфиров глюкозы, получаемой сжижением целлюлозы, выделенной из отходов оберточной бумаги, древесной муки и других биоисточников [117, 118]. Получены эфиры глюкозы с гексановой, адипиновой кислотами и их смесью и исследованы их пластифицирующие свойства.

Заключение

В настоящее время диоктилфталат и в меньшей степени диизонилфталат и диизодецилфталат остаются основными пластификаторами поливинилхлорида, так как обладают наиболее благоприятной ценой и оптимальными пластифицирующими свойствами. Однако ужесточающиеся требования к безопасности продукции, тенденция к увеличению использования возобновляемых источников сырья, законы по охране окружающей среды стимулируют исследования по созданию технологий производства новых биоразлагаемых нетоксичных пластификаторов. Обзор публикаций показывает, что основными перспективными заменителями диоктилфталата могут стать сложноэфирные производные терефталевой кислоты, обладающие аналогичными пластифицирующими свойствами, сопоставимой стоимостью, но при этом нетоксичные. Интересным представляется направление, связанное с созданием многофункциональных пластификаторов, содержащих помимо сложноэфирных групп эпоксидные или тиольные фрагменты и проявляющих хорошие пластифицирующие и термостабилизирующие свойства. Использование новых каталитических систем, например ионных жидкостей, может существенно сократить энергоемкость процессов получения пластификаторов и сделать их производство более экологичным. Немаловажным является вопрос доступности сырья, и направление, связанное с получением пластификаторов на основе возобнов-

ляемых растительных источников, возможно, будет одним из приоритетных для научных исследований в ближайшем будущем.

Список литературы

- [1] Тиниус К. Пластификаторы / Пер. с нем. под ред. Е. Б. Тростянской. М.: Химия, 1964. 916 с. (*Thinius K. Chemie, physik und technologie der weichmacher. Leipzig, 1963*).
- [2] Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
- [3] Mekonnen T., Mussone P., Khalilb H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. N 43. P. 13379–13398.
- [4] Vieira M. G. A., Silva M. A., Santos L. O. et al. // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. P. 254–263.
- [5] Поливинилхлорид / Ред. Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс / Пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. СПб: Профессия, 2007. 728 с. (*Wilkes C. E., Summers J. W., Daniels C. E. PVC. Handbook. Munich: Carl Hanser Verlag, 2005*).
- [6] Wypych A. Plasticizers Databook. V. 1. Toronto: ChemTec Publ., 2013. 626 p.
- [7] Wypych G. Handbook of Plastisizers. V. 2. Toronto: ChemTec Publ., 2012. 739 p.
- [8] Цвайфель Х., Майер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справ. / Пер. с англ. 6-го изд. под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. СПб: ЦОП «Профессия», 2010. 1144 с. (*Zweifel H., Maier R. D., Schiller M. Plastics Additives. Munich: Carl Hanser Verlag, 2009*).
- [9] Руководство по разработке композиций на основе PBX / Под ред. Р. Ф. Гроссмана / Пер. с англ. под ред. В. В. Гузеева. СПб: Научные основы и технологии, 2009. 608 с. (*Handbook of vinyl formulation / Ed. R. F. Grossman. John Wiley & Sons, Inc., 2008*).
- [10] Rahman M., Brazel C. S. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. N 12. P. 1223–1248.
- [11] Chen-lu L., Xiu-mei L. // Plastics Additives. 2010. V. 4. P. 003.
- [12] Daniels P. H. // J. Vinyl a. Additive Technol. 2009. V. 15. P. 219–223.
- [13] Jiang P., Zhang S., Leng Y. et al. // Chem. Ind. a. Eng. Progress. 2012. V. 5. P. 002.
- [14] Силинг М. И. Ларичева Т. Н. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 296–304 (*Siling M. I., Laricheva T. N. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. N 3. P. 279–286*).
- [15] Yanfei W., Baohua H., Yanxiong F. et al. // Guangdong Chem. Ind. 2007. V. 34. N 7. P. 62.
- [16] Wassercheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Wiley VCH Verlag, 2002. 364 p.
- [17] Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонтов В. А. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 6. С. 13–35.
- [18] Clowdhury S., Mohan R. S., Scott J. L. // Tetrahedron. 2007. V. 63. P. 2363–2389.

- [19] Rahman M. P., Brazel C. S. // Polym. Degradation a. Stability. 2006. V. 91. N 12. P. 3371–3382.
- [20] Wang S., Hou L. // Iranian Polym. J. 2011. V. 20. N 12. P. 989–997.
- [21] Deyo J. A. // Food Chem. Toxicol. 2008. V. 46. P. 990–998.
- [22] Matsumoto M., Hirata-Koizumi M., Ema M. // Regul. Toxicol. Pharm. 2008. V. 37. P. 49–54.
- [23] Pat. WO 2013143824 (publ. 2013). Process for the production of terephthalate esters.
- [24] Pat. CN 103242164 (publ. 2013). Continuous preparation process for environment-friendly plasticizer and device used in process.
- [25] Pat. CN 103435488 (publ. 2013). Process for producing environment-friendly plasticizer employing conical fluidized bed and device thereof.
- [26] Pat. CN 103319346 (publ. 2013). Method and device for synthesizing plasticizer by regulating pressure.
- [27] Pat. WO 2014185872 (publ. 2014). DOTP (di-octyl terephthalate) production method.
- [28] Fang G., Lin J. // Chem. Eng. & Equipment. 2011. V. 9. P. 056.
- [29] Pat. CN 102001948 (publ. 2010). Method for synthesizing dioctyl terephthalate through esterification.
- [30] Pat. CN 102329233 (publ. 2011). Method for catalytically synthesizing diisooctyl terephthalate under action of ionic liquid.
- [31] Pat. CN 102824929 (publ. 2014). Preparation method of dioctyl terephthalate and used catalyst.
- [32] Pat. TW 201437195 (publ. 2014). Method for producing di(2-ethylhexyl) terephthalate.
- [33] Pat. US 2010305255 (publ. 2010). Mixtures of diisononyl esters of terephthalic acid, method for the production thereof and use thereof.
- [34] Pat. TW 1418540 (publ. 2013). Dialkyl terephthalates and their use.
- [35] Pat. KR 20130067512 (publ. 2013). Method for preparing of plasticiser.
- [36] Аминова Г. К., Степанова Л. Б., Маскова А. Р. и др. // Башк. хим. журн. 2011. Т. 18. № 1. С. 147–151.
- [37] Аминова Г. К., Маскова А. Р., Буйлова Е. А. и др. // Башк. хим. журн. 2012. Т. 19. № 1. С. 118–121.
- [38] Аминова Г. К., Маскова А. Р., Нафикова Р. Ф. и др. // Пром. пр-во и использ. эластомеров. 2013. № 2. С. 40–46.
- [39] Мазитова А. К., Аминова Г. К., Габитов А. И. и др. // Башк. хим. журн. 2015. Т. 22. № 3. С. 23–26.
- [40] Pat. CN 102206156 (publ. 2011). Method for preparing plasticizer with CTA residue.
- [41] Пат. РФ 2404156 (опубл. 2010). Пластификатор для поливинилхлоридных композиций.
- [42] Давыдова О. В., Карчевский С. Г., Майданова И. О. и др. // Башк. хим. журн. 2010. Т. 17. № 4. С. 85–87.
- [43] Давыдова О. В., Лакеев С. Н., Калимгулова А. М. и др. // Башк. хим. журн. 2013. Т. 20. № 4. С. 95–98.
- [44] Давыдова О. В., Лакеев С. Н., Майданова И. О. и др. // Пром. пр-во и использ. эластомеров. 2013. № 4. С. 44–47.
- [45] Pat. CN 101811970 (publ. 2010). Production method of dioctyl terephthalate composite plasticizer.
- [46] Xianwei X., Detang W., Huan L. // Guangdong Chem. Ind. 2010. V. 11. P. 034.
- [47] Guibao L., Yuesheng B. // Plastics Additives. 2013. V. 2. P. 011.
- [48] Yuming L., Hongyan M. // Plastics Additives. 2011. V. 5. P. 011.
- [49] Pat. US 2011257317 (publ. 2011). Tetracarboxylic Ester Plasticizers.
- [50] Liu S. R., Bai Y. G., Zhang G. B. et al. // China Plastics Ind. 2013. V. 7. P. 027.
- [51] Xu J., Sun Y., Liu X. // Guangzhou Chem. Ind. 2012. V. 14. P. 042.
- [52] Pat. US 8022244 (publ. 2011). Esterification of benzoic acid with an alcohol with tin compound as catalyst; separation by filtration or centrifuging; isononyl benzoate for use as plasticizer.
- [53] Yuan P., Xiangfeng G., Lihua J. // Speciality Petrochemicals. 2009. V. 6. P. 014.
- [54] Pat. US 2012035308 (publ. 2012). Methods of making 6-hydroxyhexanophenone and 5-benzoylpentanoic acid and mono or diesters thereof.
- [55] Pat. US 2012171397 (publ. 2012). Keto Acid Esters As PVC Plasticizers.
- [56] Pat. US 2011160371 (publ. 2011). Aromatic acylation with cyclic anhydride for plasticizer production.
- [57] Pat. US 2013035431 (publ. 2013). Alkyl aromatic plasticizers and methods of making.
- [58] Pat. US 2011184105 (publ. 2011). Phenylene oxo-diester plasticizers and methods of making.
- [59] Pat. US 2014213709 (publ. 2014). Alkyl aromatic hydroalkylation for the production of plasticizers.
- [60] Pat. US 2014212666 (publ. 2014). Alkyl aromatic hydroalkylation for the production of plasticizers.
- [61] Pat. US 20140275605 (publ. 2014). (Methylcyclohexyl) toluene isomer mixtures, their production and their use in the manufacture of plasticizers.
- [62] Pat. US 2014316155 (publ. 2014). Methyl-substituted biphenyl compounds, their production and their use in the manufacture of plasticizers.
- [63] Pat. US 2014275606 (publ. 2014). Methyl-substituted biphenyl compounds, their production and their use in the manufacture of plasticizers.
- [64] Zhang L., Zhang J., Ding X. et al. // Am. J. Biomed. Sci. Eng. 2015. V. 1. N 1. P. 9–19.
- [65] Li C. C., Jiang P. P., Dong Y. M. et al. // Fine Chemicals. 2011. V. 11. P. 024.
- [66] Pat. CN 102775309 (publ. 2012). Preparation method of environment-friendly plasticizer DINCH.
- [67] Jiang P. P., Li C. C., Dong Y. M. et al. // J. Chem. Eng. Chin. Univ. 2013. V. 2. P. 013.

- [68] Lian J. W., Xia J. L., Yang X. H. *et al.* // Modern Chem. Ind. 2011. V. 12. P. 009.
- [69] Biermann U., Jungbauer A., Metzger J. O. // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012. V. 114. N 1. P. 49–54.
- [70] Park J. S., Oh H. C., Park Y. S. *et al.* // Advanced Mater. Res. 2012. V. 421. P. 136–139.
- [71] Park J. S., Yun D. H., Ko T. W. *et al.* // Advanced Mater. Res. 2013. V. 634. P. 541–545.
- [72] Park S. H., Park J. S., Ko T. W. *et al.* // Advanced Mater. Res. 2013. V. 634. P. 642–646.
- [73] Pat. US 2013171385 (publ. 2013). Reacting cyclopentadiene and maleic anhydride for the production of plasticizers.
- [74] Pat. US 2014018568 (publ. 2014). Norbornene-ester-based derivative, method for preparing same, and uses thereof.
- [75] Hu B., Fan M., Zhang Z. // Sci. & Technology in Chem. Ind. 2010. V. 6. P. 004.
- [76] Xu J., Jiang J., Wei L. V. *et al.* // Chem. Eng. Commun. 2010. V. 198. N 4. P. 474–482.
- [77] Qiao Y. H., Teng J. J., Zhang Q. *et al.* // Chem. Reagents. 2010. V. 11. P. 019.
- [78] Chang Y., Ren X. N., Zha F. *et al.* // Bull. Chinese Ceram. Soc. 2011. V. 1. P. 044.
- [79] Zhifeng Z., Junming X., Jianchun J. *et al.* // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2011. V. 25. N 1. P. 147–150.
- [80] Lin Q., Chen X., Su Y. // Appl. Chem. Ind. 2012. V. 5. P. 031.
- [81] Hao Y., Jianhong W., Yong L. *et al.* // Guangdong Chem. Ind. 2012. V. 2. P. 003.
- [82] Wang J., Liu W., Dong J. // Polyvinyl Chloride. 2012. V. 1. P. 005.
- [83] Xiaohong W. // Plastics Additives. 2012. V. 2. P. 014.
- [84] Teng J., Qiao Y., Huang X. // Industr. Catal. 2010. V. 2. P. 032.
- [85] Li Y., Ma H., Deng F. // China Plastics Ind. 2012. V. 10. P. 005.
- [86] Wang B., Cheng J. // Technol. Develop. Chem. Ind. 2012. V. 10. P. 004.
- [87] Junming X. U., Jianchun J., Zhiyue Z. *et al.* // Process Safety a. Environmental Protection. 2010. V. 88. N 1. P. 28–30.
- [88] Liu X., Zeng Y. // Guangzhou Chem. Ind. 2011. V. 4. P. 030.
- [89] Guo J. H., Cu J. F., Zhou Y. P. *et al.* // China Plastics Ind. 2011. V. 2. P. 027.
- [90] Zhi-Qiang W., Fei Y. // Chin. J. Spectroscopy Lab. 2010. V. 4. P. 076.
- [91] Pat. US 2013274389 (publ. 2013). Process for making renewable source-based citrate esters and acylated citrate esters.
- [92] Stuart A., McCallum M. M., Fan D. *et al.* // Polym. Bull. 2010. V. 65. N 6. P. 589–598.
- [93] Stuart A., LeCaptain D. J., Lee C. Y. *et al.* // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. N 9. P. 2785–2791.
- [94] Pat. EP 2691362 (publ. 2014). Mixture of succinic esters as plasticizer.
- [95] Chaudhary B. I., Nguyen B. D., Smith P. *et al.* // Polym. Eng. Sci. 2015. V. 55. N 3. P. 634–640.
- [96] Ye J., Liu S., Xiang J. *et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. N 4. P. 1915–1921.
- [97] Pat. US 2011098390 (publ. 2011). Process for making mixed triglyceride plasticizer from benzoic and toluic acid.
- [98] Pat. US 8163825 (publ. 2012). Triglyceride plasticizers having low average levels of branching and process of making the same.
- [99] Pat. US 8299281 (publ. 2012). Process for making triglyceride plasticizer from crude glycerol.
- [100] Pat. US 2010159177 (publ. 2010). Triglyceride plasticizer and process of making.
- [101] Pat. US 2011151162 (publ. 2011). Process for making triglyceride plasticizer.
- [102] Feng G.-d., Hu Y., Xu B. *et al.* // J. Forest Prod. Ind. 2014. V. 3. N 2. P. 100–105.
- [103] Galli F., Nucci S., Pirola C. *et al.* // Chem. Eng. Transactions. 2014. V. 37. P. 601–607.
- [104] Pat. US 8557139 (publ. 2013). Replacement plasticizer system for phthalate-plasticized formulations.
- [105] Wancong S. A. // Plastics Additives. 2011. V. 1. P. 004.
- [106] Fogassy G., Ke P., Figueras F. *et al.* // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 393. N 1. P. 1–8.
- [107] Pat. US 2015057397 (publ. 2015). Plasticizer Mixture Of Epoxidized Fatty Acid Glycerin Carbonate Ester And Epoxidized Fatty Acid Esters.
- [108] Pat. US 8703849 (publ. 2014). Processes for making high purity renewable source-based plasticizers and products made therefrom.
- [109] Mehta B., Kathalewar M., Mantri J. // Research a. Reviews: J. Eng. Technol. 2014. V. 3. N 4. P. 20–30.
- [110] Da Silva M. A., Vieira M. G. A., Maçumoto A. C. G. *et al.* // Polym. Testing. 2011. V. 30. P. 478–484.
- [111] Sanderson R. D., Schneider D. F., Schreuder I. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. P. 1785–1793.
- [112] Sanderson R. D., Schneider D. F., Schreuder I. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. P. 1837–1846.
- [113] Pat. US 2012202725 (publ. 2012). 2,5-Furan dicarboxylates comprising isodecanols, and use thereof.
- [114] Pat. EP 2723749 (publ. 2014). Dianhydrohexitol diesters of 2-ethylheptanoic acid.
- [115] Pat. EP 2794614 (publ. 2014). Dianhydrohexitol diester mixture GC.
- [116] Yin B., Hakkarainen M. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. N 4. P. 2400–2407.
- [117] Yin B., Aminlashgari N., Yang X. *et al.* // Eur. Polym. J. 2014. V. 58. P. 34–40.
- [118] Yin B., Hakkarainen M. // Waste a. Biomass Valorization. 2014. V. 5. N 4. P. 651–659.