



Влияние нанодобавок при получении экологичных полиэфирных пластификаторов

А.К. Мазитова , И.Н. Вихарева* , Г.К. Аминова, Ю.Н. Савичева, Н.Б. Гареева, И.Р. Шайхуллин

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия

*Контакты: e-mail: vikhir@yandex.ru

© Коллектив авторов, 2020

РЕЗЮМЕ: Пластифицированные полимерные материалы находят широкое применение во всех сферах жизнедеятельности человека. Наиболее распространенными пластификаторами являются ароматические соединения – сложные эфиры о-фталевой кислоты. Однако применение их было ограничено в соответствии с директивой ЕС REACH (2009) по причине возможной токсичности, что способствовало разработке новых нетоксичных альтернатив, к которым причисляют полиэфирные пластификаторы.

Полиэфирные пластификаторы относятся к категории пластификаторов специального назначения. Вследствие большого разнообразия исходного сырья и возможности варьирования размеров молекулы можно синтезировать широкий спектр пластификаторов. Это в основном сложные полиэфиры многоатомных спиртов, этерифицированных двухосновными кислотами и модифицированные монокарбоновой кислотой или алифатическим спиртом. Пластификаторы на основе сложных полиэфиров способствуют получению ПВХ-композиций с улучшенными свойствами, такими как низкая летучесть, стойкость к экстракции, превосходная гибкость, износостойкость, стойкость к ультрафиолетовому излучению и теплоустойчивость. Также подобные пластификаторы демонстрируют превосходное свойство отсутствия выпотевания из пластиков. В данной работе описан метод получения полиэфирного соединения пропиленгликольадипината, модифицированного циклогексанкарбоновой кислотой, предложенного в качестве пластификатора поливинилхлорида. Приведены условия его получения с максимальным выходом. Изучены физико-химические свойства полученного соединения. Предложена рецептура ПВХ-композиции на основе полученного полиэфирного пластификатора. Представлены результаты испытаний ПВХ-пластиката по ГОСТ 5960-72. Показано, что применение пропиленгликольадипината, модифицированного циклогексанкарбоновой кислотой, обеспечивает пластифицирующую эффективность столь же высокую, как и ДОФ, обладая при этом пониженной миграцией. Данный факт позволяет использовать разработанный полиэфирный пластификатор в качестве нетоксичной альтернативы промышленным пластификаторам ПВХ. Обнаружено, что применение нанокolicеств адипината кальция при получении пропиленгликольадипината увеличивает выход целевого эфира и улучшает физико-механические показатели ПВХ-пластиката.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: адипиновая кислота, модифицирующие группы, поливинилхлорид, полиэфирный пластификатор, 1,2-пропандиол, пропиленгликольадипинат, стабилизатор, циклогексанкарбоновая кислота, циклогексаноат, этерификация.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Аминова Г.К., Савичева Ю.Н., Гареева Н.Б., Шайхуллин И.Р. Влияние нанодобавок при получении экологичных полиэфирных пластификаторов // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 1. – С. 21–26. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-1-21-26.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид — единственный крупнотоннажный полимер, менее зависящий от рынка нефти: на производство ПВХ расходуется не более 4% добываемой в мире нефти [1]. Кроме того, в производстве ПВХ задействовано около 30% производимого в качестве побочного продукта хлора, что служит улучшению экологической обстановки [2–5].

ПВХ — это универсальный полимер, продукция из которого отличается долговечностью, стойкостью к климатическим условиям, низкой воспламеняемостью [6–8]. Широкий спектр областей его применения обусловлен также тем, что поливинилхлорид — материал, который после формования изделия сохраняет способность к вторичной переработке [9–15].

Уникальное сочетание свойств и невысокой цены способствует дальнейшему росту применения по-

ливинилхлорида [3]. Наиболее важными добавками, необходимыми для переработки поливинилхлорида являются пластификаторы [16–20]. Традиционные, фталатные пластификаторы наиболее широко используются во всем мире. Но применение их постепенно ограничивается по причине токсичности. Основным направлением для замены фталатов является разработка нетоксичных пластификаторов, которые получают на основе адипиновой и лимонной кислот, сложных полиэфиров и эпоксидных соединений [21–28]. Полиэфирные пластификаторы на основе адипиновой кислоты характеризуются высокими эксплуатационными характеристиками, низкой экстрагируемостью из полимера в воду и моющие растворы, органические растворители; масло- и бензостойкостью и минимальной миграцией из полимера в другие материалы, которые находятся в контакте с ним, а также низким водопоглощением, увеличением термостабильности [29]. Данный тип пластификаторов применяют в изделиях, к которым предъявляются высокие требования токсической безопасности, таких как упаковка пищевых продуктов, трубочки для напитков, в медицинских и оздоровительных продуктах, предметы интерьера, детские игрушки, провода и кабели [30–31].

Таким образом, сохраняется потребность в полиэфирных пластификаторах, которые показывают оптимальное сочетание пластификации и необходимых свойств ПВХ-пластиков, поскольку слишком большая молекулярная масса полиэфирного пластификатора может ухудшать свойства ПВХ-пластика,

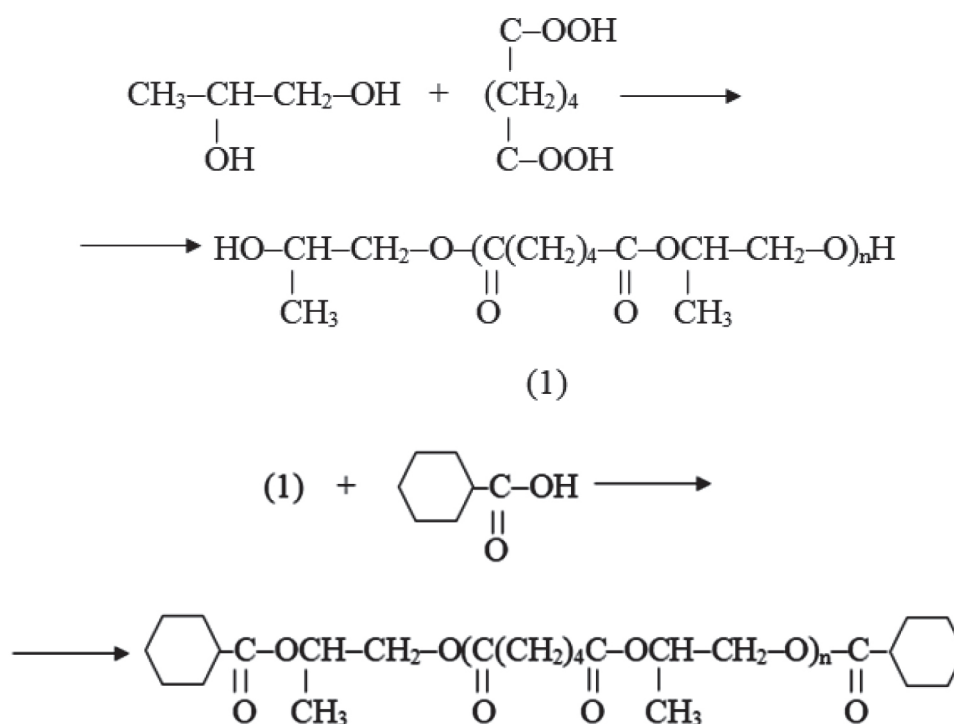
например, увеличивать вязкость и время обработки композиции, а также приводит к снижению пластичности. Поэтому корректировка структуры полиэфирного олигомера является важным условием для разработки данного типа пластификаторов.

В связи с этим нами получен и испытан новый полиэфирный пластификатор, обладающий низкой токсичностью и миграцией, а также в работе исследовано влияние небольших количеств адипината кальция на выход целевого соединения при проведении синтеза и физико-механические показатели ПВХ-пластика.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами были получены и описаны адипинаты оксиалкилированных спиртов [32–33]. В данной работе приведен метод синтеза и некоторые физико-химические свойства нового полиэфирного соединения – пропиленгликольадипината с концевыми циклогексаноатными группами. Показано, что применение нанок количеств адипината кальция при получении данного соединения увеличивает выход целевого эфира и улучшает свойства полученных ПВХ-пластиков. Приведены результаты испытаний разработанного полиэфирного пластификатора в ПВХ-композиции строительного назначения.

Целевой полиэфирный пластификатор получали в две стадии. Общая схема получения пропиленгликольадипината, модифицированного циклогексан-карбоновой кислотой, имеет следующий вид:



Синтез полиэфирного пластификатора осуществляли двухстадийным способом конденсационной теломеризации, поскольку в данном случае получают олигоэфиры более однородные по молекулярной массе и с меньшим содержанием диэфиров по сравнению с одностадийным способом [34]. Сначала проводили поликонденсацию 1,2-пропандиола и адипиновой кислоты с получением олигоэфира с концевыми гидроксильными группами, а затем этерифицировали полученный олигомер с циклогексанкарбоновой кислотой.

Методика получения полиэфирного олигомера пропиленгликольадипината

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, дистилляционной колонкой, заполненной шестидюймовой сеткой из нержавеющей стали, дистилляционной насадкой с приемной колбой и впускным отверстием для подачи азота (100 мл/мин) загружают 146 г (1 моль) адипиновой кислоты, 119,2 г (1,6 моль) 1,2-пропандиола, 0,44 г (0,3 % масс. по отношению к массе адипиновой кислоты) адипината кальция, катализатора 0,49 г тетрабутоксититана (C_4H_9O)₄Ti и 0,98 г активированного угля. Количество катализатора рассчитывают 0,33% масс. по отношению к массе адипиновой кислоты, количество активированного угля — 0,66% масс. Реакционную смесь нагревают до температуры 180°C и постепенно доводят температуру до 220°C со скоростью 10°C/ч. Для отгонки реакционной воды применяют циркулирующий увлекающий агент (толуол). Перемешивание при данной температуре осуществляют в течение двух часов. Затем по мере углубления процесса давление постепенно понижают со 120 мм рт.ст. до 10 мм рт.ст. Удерживая давление на уровне 10 мм рт.ст., доводят до степени кислотности целевого продукта — 3 мг КОН/г. Далее полученный продукт фильтруют при температуре 170–180°C и охлаждают до комнатной температуры.

Полученный эфир представляет собой вязкую жидкость желтого цвета.

Методика получения полиэфирного олигомера пропиленгликольадипината, модифицированного циклогексанкарбоновой кислотой

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружают расчетное количество циклогексанкарбоновой кислоты и полученного олигоэфира при мольном соотношении 1:2,2. Процесс проводят при температуре 80–90°C и при остаточном давлении 0,14–0,4 атм. в присутствии катализатора 0,49 г тетрабутоксититана (C_4H_9O)₄Ti и 0,98 г активированного угля. Количество катализатора рассчитывают 0,33% масс. по отношению к массе адипиновой кислоты, количество активированного угля — 0,66% масс. Для облегчения отгонки выделяющейся воды через реакционную массу в небольшом количестве пропускают азот. Синтез в присутствии катализатора завершается за 4 ч. По завершении синтеза летучие компоненты, включая увлекающий агент, отгоняют с острым перегретым паром. Полученный дициклогексаноат обрабатывают водой для перевода соединений титана в нерастворимую форму. Готовый эфир очищают от активированного угля путем фильтрации.

Физико-химические свойства синтезированного полиэфира приведены в табл. 1.

Полученный продукт обладает высокой температурой вспышки и низким значением температуры застывания, кислотное число соответствует требованиям, предъявляемым к сложноэфирным пластификаторам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образец с разработанным пластификатором был испытан в ПВХ-композиции строительного назначения (табл. 2).

Для определения эффективности разработанного пластификатора было определено оптимальное соотношение пластификатор : ПВХ, при котором достигаются наилучшие характеристики ПВХ-пластиката. Твердость по Шору А от концентрации пластификатора (пластификатор : ПВХ — 1:100) — 84.

Таблица 1

Физико-химические свойства полипропиленгликольадипината/дициклогексаноата (ППА/ДЦГ)

	Indicators				
	К.ч., мг КОН/г	d_{4}^{20}	n_D^{20}	Температура вспышки, °C	Температура застывания, °C
ППА/ДЦГ	0,30	1,0150	1,4420	245	–43

Таблица 2
 Рецепт ПВХ-композиции

Состав композиции	Мас. части
ПВХ	100
Пластификатор	70
Эпоксидированное соевое масло	5
Стабилизатор	2
Адипинат кальция	0,4

На основании расчета количественного фактора замещения (ФЗ), определяющего требуемое количество полипропиленгликольадипината/ дициклогексаноата по сравнению с диоктилфталатом (ДОФ) и обеспечивающего необходимую твердость гибкого ПВХ при комнатных условиях, было установлено, что полученное соединение по пластифицирующей эффективности не уступает ДОФ.

Полученный образец пластика был испытан в ПВХ-композиции строительного назначения по

ГОСТ 5960-72. В качестве контрольного образца был выбран ДОФ. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Гигиенические показатели определяли по ГОСТ Р 50962-96: запах, привкус, изменение цвета и прозрачности водной вытяжки (табл. 3).

Из приведенных данных видно, что предложенный пластификатор не уступает контрольному образцу по основным физико-механическим показателям и соответствует ГОСТ; введение нанокolicеств адипината кальция способствует улучшению некоторых физико-механических показателей ПВХ-пластиката, а именно показателя термостабильности.

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученная ПВХ-композиция с разработанным полиэфирным пластификатором полипропиленгликольадипинатом, модифицированным циклогексанкарбоновой кислотой, по основным физико-механическим показателям не уступает контрольному образцу и представляет собой нетоксичную альтернативу традиционным фталатным пластификаторам. Новый пластификатор характеризуется низкой экстрагируемостью и миграцией из полимера в другие контактирующие с ним материалы, что обеспечивает стойкость пластика

Таблица 3
 Результаты испытаний пластификатора в рецептуре кабельного пластика марки О-40

Наименование показателей	Пластификатор		
	Норма по ГОСТ 5960-72 с изм. 1-9 (1 сорт)	Контрольный образец	ППА/ДЦГ
Удельное объемное электр. сопротивление при 20°C, Ом • см	не менее $1 \cdot 10^{10}$	$9,0 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{13}$
Прочность при разрыве, кгс/см ²	не менее 110	147	248
Термостабильность при 180°C, мин	ГОСТ 14041-91	2 ч 15 мин	2ч 25 мин (2 ч 15 мин)*
Температура хрупкости, °C	не выше –40	выдерж.	выдерж.
Водопоглощение, %	не более 0,45	0,08	0,05
Потери в массе при 160°C в течение 6 ч, %	не более 3,0	2,2	0,7
Бензостойкость (потери веса после выдержки при 25°C в течение 48 ч), %	ГОСТ 12020-2018	не более 10	6,0
Маслостойкость (потери веса после выдержки при 25°C в течение 48 ч), %	ГОСТ 12020-2018	не более 10	9,0
Гигиенические показатели	ГОСТ Р 50962-96	—	выдерж.

* – ПВХ-пластикат, не содержащий адипинат кальция.

и постоянство эксплуатационных характеристик. Применение нанокolicеств адипината кальция при получении полиэфирного пластификатора способствует увеличению выхода целевого эфира, а также

улучшает показатель термостабильности разработанной рецептуры кабельного пластика. Вероятно, наблюдается синергизм действия нанодобавки и использованного стабилизатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гудкович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. — М.: Химия, 2000. — 288 с.
2. Фади́на Ю.И. Анализ российского рынка полимеров и дальнейшие пути его развития // Бизнес-образование в экономике знаний. — 2017. — № 1. — С. 99–101.
3. URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/671/> Обзоры Рынка INVENTRA: Поливинилхлорид (ПВХ-С). Итоги года 2018.
4. Померанцев Э.Г. Экологические проблемы производства, переработки, потребления и утилизации ПВХ и изделий из него (обзор) // Пластические массы. — 1995. — № 2.
5. Коврига В.В. Поливинилхлорид — ясная экологическая перспектива // Пластические массы. — 2007. — № 7. — С. 52–54.
6. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид. — СПб.: Профессия, 2007. — 728 с.
7. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Нафикова Р.Ф., Дебердеев Р.Я. Основные поливинилхлоридные композиции строительного назначения. — Уфа, 2013. — 130 с.
8. Wilkes C.E., Summers J.W., Daniels C.A., Berard M.T. PVC Handbook / Hanser Publications, 2005. — 723 p.
9. Мороз, П.А., Аскадский, А.А., Мачеевич, Т.А., Соловьева, Е.В., Аскадский, А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов // Пластические массы. — 2017. — № 9–10. — С. 56–62.
10. Вагнер А. Отходы ПВХ: необходим рециклинг // Твердые бытовые отходы. — 2015. — № 11. — С. 11.
11. The European PVC industry commitment to Sustainability // Vinyl 2010. — 2011. — 32 p.
12. Еренков О.Ю., Богачев, А.П., Полякова, А.А. Повышение эффективности вторичной переработки отходов пластмасс // Ученые заметки ТОГУ. — 2014. — Т. 5, № 1. — С. 48–54.
13. Incentives to collect and recycle. Recoviny.com. Retrieved on 28 January 2016. URL: <https://www.recoviny.com/>.
14. URL: <https://vinylplus.eu/progress/annual-progress/>.
15. Потапова Е.В. Проблема утилизации пластиковых отходов // Известия Байкальского государственного университета. — 2018. — Т. 28, № 4. — С. 535–544.
16. Erythropel H.C. Maric, M. Nicell, J.A. Leask, R.L., Yargeau, V. Leaching of the plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) from plastic containers and the question of human exposure // Appl. Microbiol. Biotechnol. — 2014. — Vol. 98, № 24. — P. 9967–9981.
17. Rahman M. Brazel C.S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges // Prog. Polym. Sci. — 2004. — Vol. 29, № 12. — P. 1223–1248.
18. Мазитова А.К., Нафикова Р.Ф., Аминова Г.К. Пластификаторы поливинилхлорида / Наука и эпоха: монография; под общей ред. проф. О.И. Кирикова. — Воронеж, 2011. — С. 277–297.
19. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Маскова А.Р., Ягафарова Г. Г., Мазитов Р.М. Новые пластификаторы для ПВХ-композиций строительного назначения // Нанотехнологии в строительстве. — 2017. — Том 9, № 4. — С. 48–63. — DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-4-48-63.
20. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Маскова А.Р., Сабитов И.Н., Недосеко И.В. Новые пластификаторы поливинилхлорида // Нанотехнологии в строительстве. — 2017. — Том 9, № 6. — С. 168–180. — DOI: 10.15828/20758545-2017-9-6-168-180.
21. Lithner D., Larsson A., Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition // Sci. Total Environ. — 2011, Vol. 409, № 18. — P. 3309–3324.
22. Hines C.J., Hopf N.B., Deddens J.A., Silva M.J., Calafat A.M. Occupational exposure to diisononyl phthalate (Di NP) in polyvinyl chloride processing operations // Int. Arch. Occup. Environ. Health. — 2012. — Vol. 85, № 3. — P. 317–325.
23. Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L., Latini G. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications // Prog. Polym. Sci. — 2013. — Vol. 38, № 7. — P. 1067–1088.
24. Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Гатиятуллина Д.Р., Арсланов В.Р., Гилемьянов Д.А., Мазитова А.К. Синтез и свойства сложных эфиров адипиновой кислоты. — Башкирский химический журнал. — 2019. — Т. 26, № 2. — С. 33–36.
25. Vieira M.G.A., Silva M.A.D., Santos L.O., Beppu M.M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review // Eur. Polym. J. — 2011. — Vol. 47. — P. 254–263.
26. Vijayendran B.R., Benecke H., Elhard J.D., McGinniss V.D., Ferris K.F. Environmentally Friendly Plasticizers for Polyvinyl Chloride (PVC). Resins Antec, Dallas, Texas, 2001. — 604 p.
27. Perry N.L. Exopy plasticizers-stabilizers // Ind. Eng. Chem. — 1958. — Vol. 50. — Pp. 862.

28. Tricresyl phosphate. International Program on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 110. URL: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc110.htm>.
29. An Y., Ding Y., Tan J., Yang W. Influences of polyester plasticizers on the properties of oil resistance flexible poly(vinyl chloride) and powder nitrile butadiene rubber blends // Adv. Sci. Lett. — 2011. — Vol. 4. — P. 875–879.
30. Noti A.F., Grob K. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: Amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation // Trends Food Sci. Technol. — 2006. — Vol. 17. — P. 105–112.
31. Audic J.L., Brosse J.C. Migration of additives from food grade polyvinyl chloride (PVC) films: Effect of plasticization by polymeric modifiers instead of conventional plasticizers. J. // Appl. Polym. Sci. — 2003. — Vol. 89, № 5. — P. 1291–1299.
32. Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Аминова Г.К., Тимофеев А.А., Буйлова Е.А., Дистанов Р. Ш. Исследование влияния количества добавок на свойства эфиров адипиновой кислоты. — Нанотехнологии в строительстве. — 2019. — Том 11, № 4. — С. 437–446.
33. Вихарева И.Н., Ильясова А.Д., Лихачёва О.Г., Запотьлок Г.Ю., Мазитова А.К. Ди-(2-этилгексилокси)этилади-пинаты. — Башкирский химический журнал. — 2019. — Том 26, № 2. — С. 90–91.
34. Овчинников Ю.В., Стесиков В.П., Ступень П.В. Высокомолекулярные соединения. — 1973. — Том 15, серия Б. — 278–282 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мазитова Алия Карамовна, д.х.н., проф., зав. каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Менделеева, 195, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450080; elenaasf@yandex.ru;

Вихарева Ирина Николаевна, ассистент каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Менделеева, 195, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450080; vikhir@yandex.ru;

Аминова Гулия Карамовна, д.т.н., профессор каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Менделеева, 195, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450080; aminovagk@inbox.ru;

Савичева Юлия Николаевна, к.т.н., преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062; uldgan@rambler.ru;

Гареева Наталья Борисовна, д.т.н., профессор каф. «Автомобильные дороги и технология строительного производства», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062; tsp@list.ru;

Шайхуллин Ирек Ринатович, к.т.н., доцент каф. «Автомобильные дороги и технология строительного производства», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062; adts@yandex.ru

Статья поступила в редакцию: 10.01.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 23.01.2020.

Статья принята к публикации: 28.01.2020.