

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Кафедра нефтехимии и химической технологии

Лакеев С.Н., Майданова И.О., Ишалина О.В.

## **Основы производства пластификаторов**

Учебное пособие

Уфа 2015

Авторы: Лакеев С.Н., д-р хим. наук, проф. каф. НХТ  
Майданова И.О., к-т хим. наук, старший научный сотрудник  
ООО «Химтех-инжиниринг»  
Ишалина О.В., к-т тех. наук, доцент каф. НХТ

Рецензенты: Просочкина Т.Р., д-р хим. наук, проф. каф. НХТ  
Ларионов С.Л., зав. отд. нефтехим. производств ИНХП РБ,  
к-т тех. наук

Учебное пособие подготовлено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», в соответствии с программой курса «Химия, технология и перспективы развития производства пластификаторов». Рассмотрены общие требования к пластификаторам и их свойства, механизм пластификации, представлены основы технологии процессов получения наиболее распространенных диэфирных, фосфорсодержащих, полиэфирных пластификаторов, возможности использования отходов и побочных продуктов химических производств для получения пластификаторов, вопросы регенерации пластификаторов из ПВХ. Дан обзор рынка производства и потребления пластификаторов, а также его перспективы.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
<b>1 КРАТКИЙ ОБЗОР РЫНКА ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ .....</b>	<b>7</b>
<b>2 ИСТОРИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ .....</b>	<b>15</b>
<b>3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПЛАСТИФИКАТОРАМ И МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИФИКАЦИИ.....</b>	<b>18</b>
3.1 Общие требования к пластификаторам.....	18
3.2 Механизмы пластификации .....	20
<b>4 КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ .....</b>	<b>24</b>
4.1 Пластификаторы общего назначения .....	24
4.2 Функциональные пластификаторы.....	26
4.3 Специальные пластификаторы .....	31
4.4 Другие пластификаторы .....	34
4.5 Другие вспомогательные вещества для полимерных материалов.....	38
<b>5 СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ .....</b>	<b>40</b>
<b>6 ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВНЫХ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ .....</b>	<b>58</b>
6.1 Кислоты и ангидриды. Получение фталевого ангидрида .....	58
6.2 Спирты и фенолы. Получение 2-этилгексанола .....	63
6.3 Требования, предъявляемые к сырью .....	71
<b>7 ПОЛУЧЕНИЕ ДИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ .....</b>	<b>78</b>
7.1 Катализаторы реакции этерификации .....	78
7.2 Методы получения диэфирных пластификаторов .....	82
7.3 Основные технологические стадии получения сложноэфирных пластификаторов. Конструкции реакторов .....	85
7.4 Технология получения дибутилфталата (ДБФ) на кислом катализаторе периодическим способом.....	115
7.5 Технологии получения диоктилфталата (ДОФ) .....	119
<b>8 СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ .....</b>	<b>126</b>
8.1 Методы получения фосфорсодержащих пластификаторов .....	126
8.2 Промышленные технологии получения фосфорсодержащих пластификаторов ...	128
<b>9 СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ.....</b>	<b>137</b>

<b>9.1</b>	<b>Методы синтеза полиэфирных пластификаторов .....</b>	<b>137</b>
<b>9.2</b>	<b>Технология получения полиэфирных пластификаторов .....</b>	<b>138</b>
<b>10</b>	<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ .....</b>	<b>141</b>
<b>10.1</b>	<b>Пластификатор на основе кубового остатка ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ) и технической терефталевой кислоты .....</b>	<b>142</b>
<b>10.2</b>	<b>Пластификатор на основе отходов производства изопрена .....</b>	<b>145</b>
<b>10.3</b>	<b>Пластификатор из отходов спиртового производства и фталевого ангидрида ....</b>	<b>148</b>
<b>10.4</b>	<b>Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама .....</b>	<b>150</b>
<b>11</b>	<b>РЕГЕНЕРАЦИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ ОТХОДОВ ПВХ.....</b>	<b>154</b>
<b>12</b>	<b>БУДУЩЕЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ .....</b>	<b>157</b>
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>163</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Ежедневно нас окружает множество полезных вещей и устройств, существование которых было бы невысказанным без различных пластмасс.

Если в XIX веке пластмассы заменяли лишь дорогие и редкие материалы – слоновую кость, янтарь, перламутр, то в начале нашего века их стали использовать вместо дерева, металла, фарфора. Многие современные пластмассы превосходят по своим свойствам большинство природных материалов. Многие из них обладают столь ценными качествами, что не имеют аналогов в природе.

Пластмассы или полимерные материалы представляют собой сложные по составу системы на полимерной основе. Свойства пластмасс определяются видом, количеством и соотношением компонентов. Кроме полимера в состав пластической массы могут входить различные добавки: наполнитель, пластификатор, смазка, реологические добавки, красители и пигменты, стабилизаторы и ингибиторы (в том числе антиоксиданты и светостабилизаторы, антистарители, антипирены), отвердители, антистатики, антимикробные добавки. Кроме того, в состав пластмасс могут входить специальные добавки, усиливающие или придающие определенные эксплуатационные свойства. Например, поверхностно-активные вещества, влияющие на гидрофильность или гидрофобность материала; триботехнические добавки, влияющие на коэффициент трения и уменьшающие истирание; адгезионные добавки и др.

Объемное содержание добавок может изменяться в широких пределах и зависит от природы полимера и назначения конечного изделия.

В мире ежегодно производится более 12 млн. тонн полимерных добавок. Среди добавок наибольшую долю занимают *пластификаторы* – от 54% до 59%.

В 1951 г. международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) разработал общепринятое определение пластификатора как вещества

или материала, вводимого в материал (обычно пластмассу) для увеличения эластичности или перерабатываемости. Пластификаторы способны снижать вязкость расплава, температуру переработки, увеличивать тепло- и морозостойкость изделий, устойчивость к водным и органическим средам.

Пластификаторы являются одним из важнейших классов полимерных добавок, свойствам, производству и применению которых посвящено данное учебное пособие.

# 1 КРАТКИЙ ОБЗОР РЫНКА ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

В качестве пластификаторов могут применяться органические соединения самых различных классов, которые можно подразделить на следующие группы:

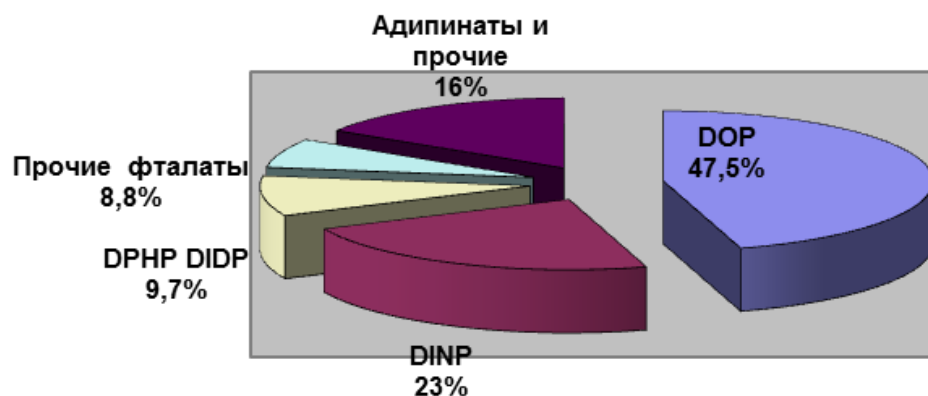
- ✓ сложные эфиры (фталаты, фосфаты и др.);
- ✓ углеводороды и их производные;
- ✓ растительные масла и продукты их модификации.

В настоящее время известно около 500 марок пластификаторов, но широкое применение и промышленное внедрение нашли приблизительно 50, выпуск которых составляет 95% от общего объема производства пластификаторов.

Около 90% производимых пластификаторов относится к группе сложноэфирных пластификаторов. Это производные органических кислот, ортофосфорной кислоты, а также сложные полиэфиры (полиэфирные пластификаторы).

Основной объем выпуска принадлежит диэфирным пластификаторам: фталатам, себацинатам, адипинатам. Затем следуют фосфорсодержащие пластификаторы: арилфосфаты, алкиларилфосфаты, хлоралкилфосфаты. Наименьший объем производства приходится на долю полиэфирных пластификаторов.

Доминирующую часть диэфирных пластификаторов составляют эфиры *o*-фталевой кислоты или фталаты – они занимают более 80% рынка, среди них основными являются три: ди(2-этилгексил)фталат (диоктилфталат, ДОФ), диизононилфталат (ДИНФ) и диизодецилфталат (ДИДФ) (рис. 1). Первое место по выпуску и потреблению занимает ДОФ. ДОФ обладает оптимальными пластифицирующими свойствами при невысокой стоимости и является основным стандартом, по которому сравнивают остальные пластификаторы.



**Рисунок 1 - Структура мирового потребления всех пластификаторов по основным видам в 2010 г.**

Другие сложные эфиры производятся и применяются в промышленности в значительно меньших объемах, они представлены адипинатами, тримеллитатами, терефталатами, себацинатами, азелаинатами, акрилатами, метакрилатами, малеатами, фосфатами и др.

Так как пластификаторы широко используются при производстве товаров народного потребления, немаловажным является вопрос о действии пластификаторов на здоровье человека. В настоящее время области использования и рынок пластификаторов находятся под жестким контролем директив по охране окружающей среды и здоровья человека. Регулирование осуществляется Европейским Советом по пластификаторам и интермедиатам (European Council for Plasticizers and Intermediates). Наиболее дискуссионным является вопрос о безопасности ДОФ. Согласно проведенной экспертизе европейских ученых изделия, изготовленные из ПВХ с пластификатором ДОФ, оказались вредными для здоровья, что повлекло запрет на производство и продажу в Европе детских игрушек и некоторых предметов повседневного спроса из этих материалов. Фталатные пластификаторы диизононилфталат (ДИНФ, DINP), диизодецилфталат (ДИДФ, DIDP), ди-н-октилфталат (ДНОФ, DNOP) признаны безопасными и могут быть использованы для изготовления детских игрушек и изделий для ухода за детьми. Диоктиладипинат (ДОА,



DOA) также включен в список безопасных веществ, разрешенных к применению при контакте с пищевыми продуктами.

В связи с вышесказанным доля потребления ДОФ имеет тенденцию к постепенному снижению. Так, в 2005 г. на долю фталатов приходилось более 89% от общего объема потребляемых пластификаторов, а на долю нефталатных – 11% (рис. 2), тогда как в 2010 г доля потребления фталатных пластификаторов уменьшилась до 84%, а доля нефталатных пластификаторов увеличилась до 16% (рис. 3).

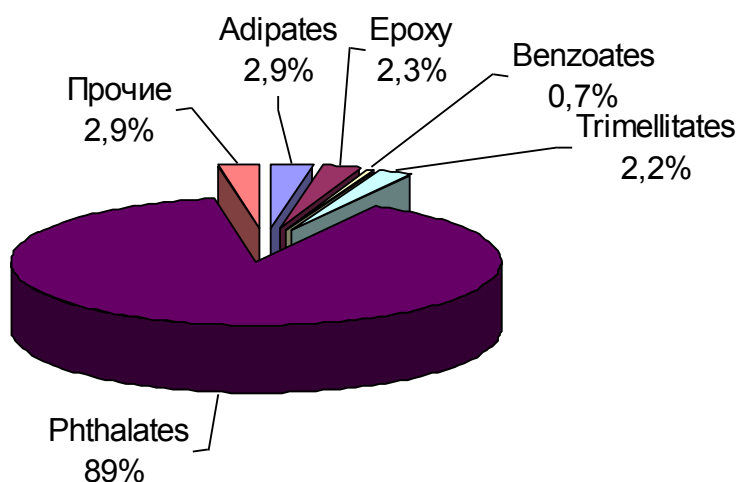


Рисунок 2 – Структура потребления пластификаторов по основным видам в 2005 г.

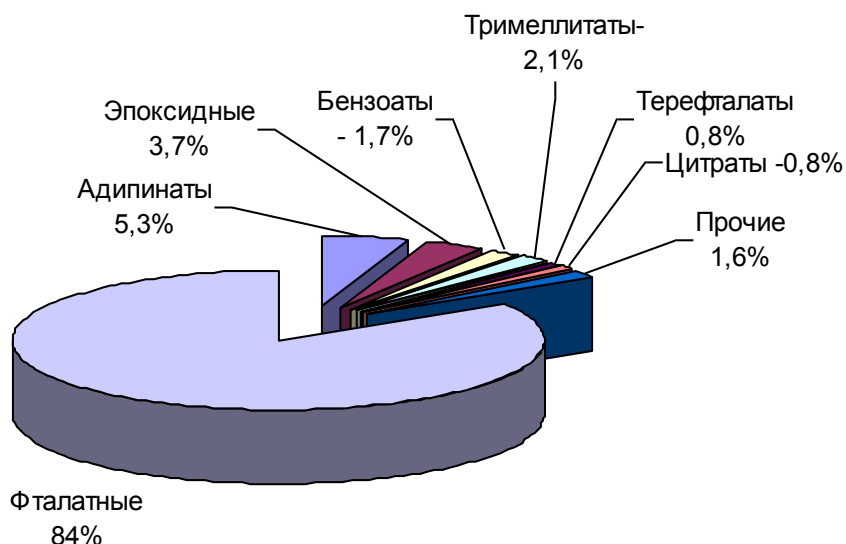
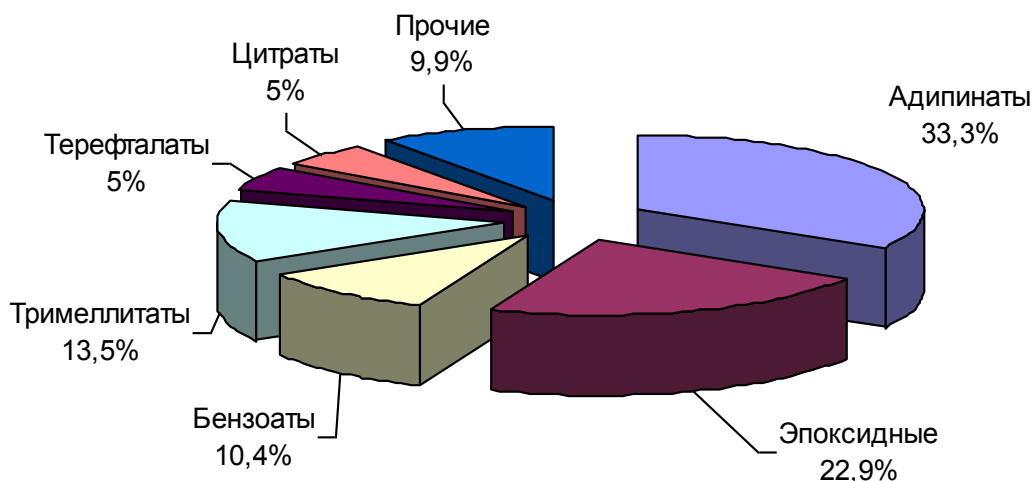


Рисунок 3 – Доля нефталатных пластификаторов в общем объеме потребления пластификаторов, включая фталатные в 2010 г.

Среди нефталатных пластификаторов наибольшее потребление в 2010 г приходилось на эфиры адипиновой кислоты и эпоксицированные растительные масла (рис. 4).



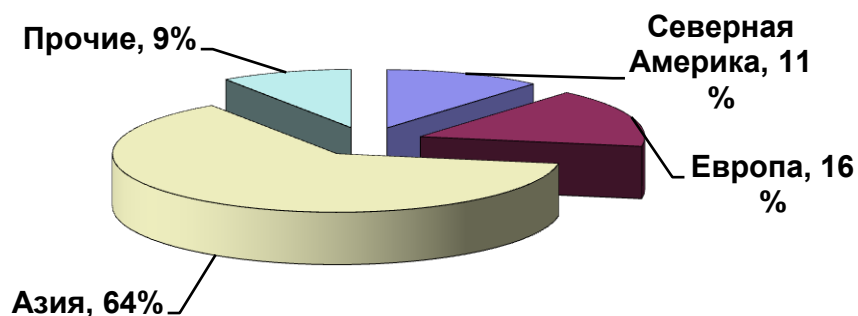
**Рисунок 4 – Структура потребления нефталатных пластификаторов в 2010 г.**

Эпоксицированное соевое масло (ЭСМ) является одним из наиболее эффективных стабилизаторов и пластификаторов ПВХ материалов нетоксичного применения, получившим в последнее время широкое признание и распространение. Многие зарубежные фирмы выпускают тароупаковочные материалы для пищевой промышленности, ПВХ пластикаты для медицинских и других целей исключительно с использованием ЭСМ. В США на долю эпоксицированного соевого масла, применяемого в качестве пластификатора ПВХ, приходится более 7%.

Спрос на нефталатные пластификаторы возрастает во всем мире, и доля нефталатных пластификаторов в потреблении также будет возрастать.

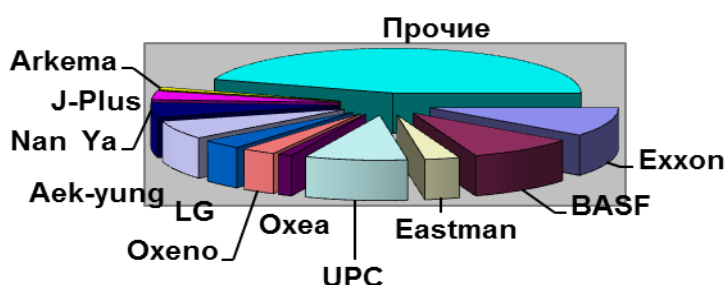
Мировые мощности по выпуску пластификаторов на начало 2011 г составляли 10,52 млн т. В 2008 г. 64% мировых мощностей по выпуску пластификаторов приходилось на долю Азии, на долю стран Северной Америки – 11%, Европы- 16% (рис. 5). Лидирующим регионом по выпуску

ДФО является Китай, на долю которого в 2011 г. приходилось 44% мирового производства ДФО.



**Рисунок 5 – Региональная структура мировых мощностей по выпуску пластификаторов в 2008 г.**

Самыми крупными компаниями-производителями пластификаторов являются американская Exxon Mobil Corporation, немецкая BASF Societas Europaea, тайваньская Union Petrochemical (UPC) компании (рис.6).



**Рисунок 6 – Структура мировых мощностей по выпуску пластификаторов по компаниям (2009 г)**

В России самыми крупными предприятиями по выпуску пластификаторов являются ОАО «ГазпромнефтехимСалават»(г. Салават), ОАО «Камтэкс-Химпром» (г. Пермь), ООО «Рошальский завод пластификаторов» (г. Рошаль), ОАО «Химпласт» (г. Новосибирск), ООО «Уральский завод пластификаторов», ООО «Дзержинский химический завод» (г. Дзержинск), ОАО «Уралхимпласт» (г. Нижний Тагил) и ОАО «Химпром» (г. Волгоград).

Основным пластификатором, производимым в РФ, является ДОФ: объем производства составляет в среднем 120-130 тыс. т/год при потребности на 30-40% больше (приблизительно 170 тыс. т/год). В общем объеме выработки пластификаторов доля ДОФ составляет более 77%.

Выпускаются также в очень малом объеме три(2-этилгексил)тримеллитат, ди(2-этилгексил)себацинат, ди(2-этилгексил)адипинат, трихлорэтилфосфат, трихлорпропилфосфат и полиэфирные пластификаторы марок ПАС-22, ППА-4.

Сложноэфирные пластификаторы на основе других спиртов, в частности, диизононилфталат (ДИНФ), диизогептилфталат (ДИГФ), диизодециладипинат (ДИДА), весьма востребованы на российском рынке, но не производятся в РФ. Создание экономически-эффективного производства пластификаторов этого типа тормозит существующий дефицит спиртов C7, C9, C10 – они не выпускаются российскими предприятиями.

Недостаток пластификаторов восполняется за счет импортных пластификаторов и готовых полимерных материалов и изделий.

В 2008 г в структуре мирового потребления пластификаторов почти 50% пришлось на долю Китая и страны Западной Европы, причем на долю Китая пришлось 32,1% (рис.7).

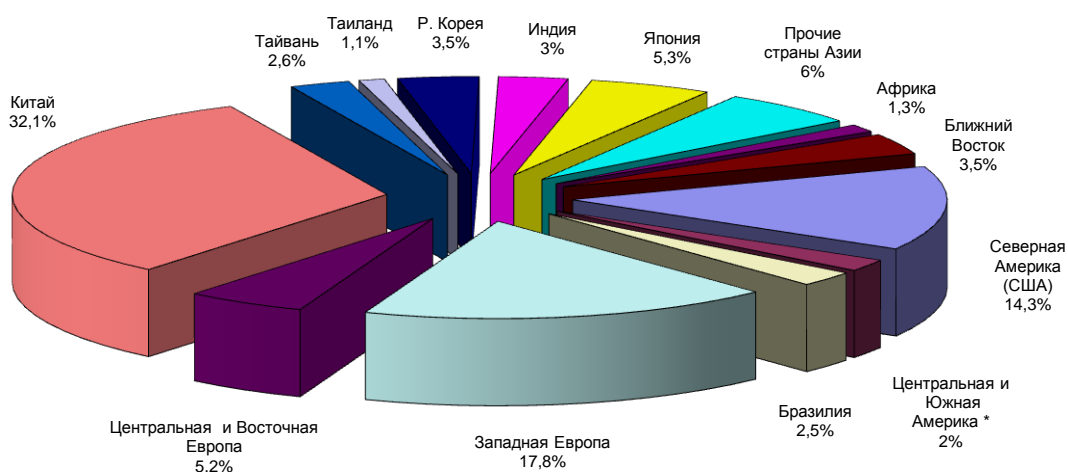


Рисунок 7 – Географическая структура потребления пластификаторов в 2008 г.

Самым крупным потребителем пластификаторов на настоящий момент является производство гибкого поливинилхлорида (ПВХ) – около 90% выпускаемых пластификаторов.

В зависимости от целевого назначения пластика количество пластификатора в составе ПВХ-композиции может варьироваться в очень широких пределах: от 10 до 200%. Так, в составе ПВХ пленок содержится обычно 10-50% пластификатора, в композиции для кабельного пластика 25-40%.

Содержание пластификатора в пластиках ПВХ, предназначенных для получения оптически чувствительных материалов, значительно выше: 70-500 масс.ч. на 100 масс. ч. ПВХ, а амортизирующие материалы требуют пластификатора в количестве 600-2000 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ.

ПВХ является одним из базовых крупнотоннажных полимеров и по объёмам мирового производства занимает второе место после полиэтилена.

ПВХ производят более 150 компаний в 50 странах мира. Мировой объем производства ПВХ в 2000 году составил 34,2 млн. тонн, к 2016 году по прогнозам достигнет 40 млн. тонн.

В России в 2013 г. объем производства ПВХ составил 617,2 тыс. тонн. Основные производители ПВХ в России – «Саянскимпласт», «Башкирская содовая компания», «Каустик» (Волгоград), «Сибур-Нефтехим».

Среди производств изделий из ПВХ ведущее место по потреблению пластификаторов занимает производство пленок и листов, на долю которого приходится 25% всех пластификаторов для ПВХ, на долю формованных и экструзионных изделий — 20%, изоляции проводов и кабелей — 17%.

Среди прочих полимерных материалов крупнейшие потребители пластификаторов – поливинилацетат (4,5%), целлюлоза (4%) и синтетический каучук (2%). Пластификаторы используются также при переработке других полимерных материалов: хлорированного ПВХ, продуктов модификации целлюлозы (ацетаты, пропионаты, бутираты, нитраты целлюлозы), продуктов модификации каучука (бромбутилкаучук, нитрильный каучук, стирол-

бутадиеновый каучук), полимеров непредельных углеводородов(этилен, пропилен, изопрен), аминов, амидов, сложных эфиров, спиртов (поливиниловый спирт, поливинилбутираль) и т.д., различных сополимеров (этилен-пропилен-диеновый, этилен-винилацетатный) и др. На рис. 8 представлены основные сегменты потребления пластификаторов.

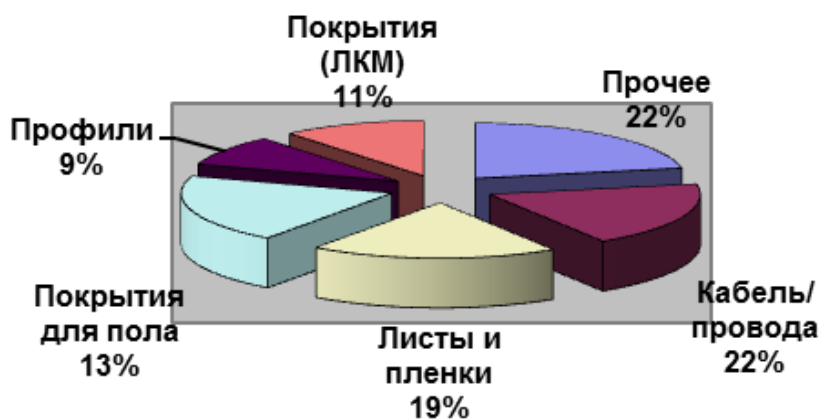


Рисунок 8 - Структура мирового потребления пластификаторов по основным сегментам (2010 г.), %

## 2 ИСТОРИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Слово «пластичность» произошло от греческого слова *plastikos*, что означает «годный для лепки, податливый».

Использование пластификаторов имеет древнюю историю. Одно из самых ранних применений пластификаторов – гончарное дело. Здесь в роли пластификатора глины выступала обычная вода. По всему миру находят глиняные изделия, возраст которых исчисляется тысячами лет. Самое древнее изделие обнаружено в Европе — там найдена глиняная фигурка богини плодородия, произведенная за 24 тыс. лет до нашей эры.

Изобразительное искусство – другой пример раннего использования пластификаторов. В качестве связующих или диспергаторов пигментов использовались животный жир, кровь, яйца, молочный казеин еще за 30 тыс. лет до н. э. В более поздний период (2,5 тыс. лет до н. э) в качестве связующего применяли природный каучук, пластифицированный медом.

В Древнем Египте для смягчения и предохранения от растрескивания кожи при мумификации тел использовалась смесь кедрового масла, воска, соды и каучука в качестве пластификаторов.

Эволюция современных пластификаторов неразрывно связана с изобретением и началом производства полимеров. Получение нитроцеллюлозы Шейнбейном (Shoenbein) и Бёттгером (Bottger) в 1846 г считается началом использования пластификаторов. В качестве пластификатора использовали камфору и касторовое масло. Первый американский патент, посвященный использованию в качестве пластификатора для фенольной смолы высококипящего альдегида, опубликован Туркингтоном (Turkington V.H.) в 1924 г. Второй американский патент, упоминающий пластификаторы, получен в этом же 1924 году Линдсеем (Lindsay W.G.). В нем для пластификации целлюлозы использованы ароматические фосфаты, в частности, трикрезилфосфат, который используется до настоящего времени. В 1930-х годах были опубликованы патенты, где в

качестве пластификаторов белка, желатина, ацетата целлюлозы и сополимера винилхлорида с ацетатом целлюлозы описаны фталаты и фосфаты.

Основное развитие производство пластификаторов получило с началом производства поливинилхлорида (ПВХ). История ПВХ началась в 1835 году, когда горный инженер и химик Анри Виктор Реньо обратил внимание на то, что под действием света полученный им винилхлорид превращается в порошок. В 1912 году Фриц Клатте (Fr. Klatte) из немецкой компании Chemische Fabrik Griesheim-Electron (CFGE) предложил использовать фотополимеризацию как промышленный способ получения поливинилхлорида и в 1913 году получил первый патент на его промышленное производство.

ПВХ без добавок представляет собой хрупкий полимер, который разрушается под воздействием тепла и света и деградирует при температуре близкой к температуре формования. Поэтому сначала ПВХ был лишь предметом научного интереса и не имел никакого практического значения, Промышленное производство ПВХ началось когда в начале 1930-х гг. были разработаны пластификаторы, которые позволили перерабатывать полимер при низких температурах с образованием мягких, гибких, резиноподобных продуктов. Первое производство ПВХ было создано в Германии в 1930-е годы. В это же время успешные разработки в этой области были проведены в США, Англии и России.

Период 1930-1940-х годов можно назвать золотым временем в химии пластификаторов, когда были синтезированы и исследованы основные классы. В 1926 г. Вальдо Семон из компании BFGoodrich занимаясь подбором клея для скрепления резины и стали обнаружил, что нагретый трикрезилфосфат или дибутилфталат делают ПВХ высокоэластичным при комнатной температуре. Одним из первых созданных им изделий был мячик для гольфа.

В 1936 г. Т.Л. Грешман из BFGoodrich, обнаружил, что среди тысячи протестированных соединений ди(2-этилгексил)фталат является наилучшим пластификатором ПВХ. Ди(2-этилгексил)фталат (ДОФ) был введен в оборот в



1930 году и стал с тех пор самым широко используемым пластификатором ПВХ и других полимеров.

### 3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПЛАСТИФИКАТОРАМ И МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИФИКАЦИИ

#### 3.1 Общие требования к пластификаторам

Существует ряд общих требований, предъявляемых к пластификаторам:

- термодинамическая совместимость с полимером;
- низкая летучесть;
- отсутствие запаха;
- химическая инертность;
- устойчивость к экстракции из полимера жидкими средами (масла, моющие, растворители);
- температура разложения пластификатора не должна быть ниже температуры переработки полимера;
- экологическая безопасность, отсутствие токсичности;
- низкая стоимость.

*Совместимостью* называют образование истинного раствора пластификатора в полимере. При самопроизвольном набухании полимера в пластификаторе происходит молекулярное диспергирование за счет термодинамического сродства пластификатора к полимеру. При отсутствии такого сродства набухания не происходит и полученная эмульсия будет термодинамически и агрегативно неустойчивой системой, что приведет к ее расслаиванию. Внешне этот процесс проявляется в выпотевании пластификатора – образовании на поверхности пластифицированного полимера жирного налета или капель. Выпотевание пластификатора может происходить и под влиянием других факторов, таких как температура, давление механических напряжений и т.д.

*Химическая инертность* пластификаторов выражается в том, что при сочетании с высокомолекулярными соединениями они не вступают с ними в химическую реакцию и сохраняются в полимере и после окончания его переработки. В связи с этим, важно, чтобы пластификаторы обладали *низкой*

*летучестью.* Летучесть пластификатора предопределяет максимальную температуру эксплуатации пластифицированного полимера.

*Температура разложения пластификатора* должна быть не ниже температуры переработки полимера, в противном случае, обработка полимера становится невозможной.

В зависимости от области применения пластика к пластификатору предъявляют дополнительные требования: он должен быть *бесцветен, не должен влиять или влиять в незначительной степени на диэлектрические свойства полимеров, по возможности не увеличивать горючесть пластика, быть устойчивым к действию различных химических реагентов.*

Немаловажное значение имеет подверженность пластификатора *действию микроорганизмов.* Биологическая коррозия пластифицированных полимеров вызывается главным образом плесенью, которая способствует ухудшению механических и электрических свойств пластифицированного материала.

Как уже говорилось выше, использование и рынок пластификаторов находятся под влиянием жестких директив по охране окружающей среды и здоровья человека, осуществляемых Европейским Советом по пластификаторам и интермедиатам (European Council for Plasticizers and Intermediates). С июня 2007 г. в Европе введены правила REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals), которые обязывают производителей пластификаторов и продукции представлять соответствующие сертификаты, в отсутствие которых налагается запрет на производство и сбыт этих продуктов на территории Европы. Поэтому *экологическая безопасность и нетоксичность* существенно влияют на возможность применения того или иного пластификатора.

И наконец, при оценке целесообразности практического применения рекомендуемого соединения в качестве пластификатора следует учитывать его стоимость, в том числе и по отношению к стоимости самого полимера – в большинстве случаев пластификатор должен быть дешевле полимера.

## 3.2 Механизмы пластификации

Чтобы пластификатор был эффективным, он должен быть тщательно перемешан и включен в матрицу полимера. Обычно это достигается за счет нагрева и смешивания до тех пор, пока либо полимер не растворится в пластификаторе, либо пластификатор не растворится в полимере. Пластифицированный материал затем формуется или наносится на поверхность для формирования покрытия и охлаждается.

Для объяснения наблюдаемых характеристик процесса пластификации было разработано несколько теорий, которые можно свести к трем исходным теориям с некоторыми модификациями.

### *1. Теория смазывающего действия пластификаторов*

В соответствии с этой теорией молекулы пластификатора по мере нагревания системы диффундируют в полимер и ослабляют полимер-полимерные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса). Предлагается аналогия действия пластификатора и смазочного масла. Здесь молекулы пластификатора ведут себя как экраны, снижающие межполимерные силы взаимодействия и предотвращающие образование жесткой сетки. Это приводит к снижению температуры стеклования  $T_{ст}$  молекул ПВХ и позволяет полимерным цепям быстро двигаться, в результате чего увеличиваются гибкость, мягкость и растяжимость.

### *2. Теория геля*

Эта теория предполагает, что жесткость полимера возникает из трехмерной сетки слабых вторичных сил связывания вдоль цепей полимера. Пластификатор нарушает взаимодействие молекул, внедряясь между цепями, и, как следствие, снижает жесткость гелевой структуры. Некоторые молекулы пластификатора сольватируют полимер в точках притяжения, в то время как другие молекулы пластификатора вызывают набухание или расширение

остальной гелевой структуры. За счет ослабления гелевой структуры жесткость снижается, и полимер становится более эластичным.

**3. Теория свободного объема** основана на том, что внутри полимера имеется внутреннее пространство, мерой которого и является свободный объем. Чем он больше, тем легче происходит движение молекулярных или полимерных цепей. В стекловидном состоянии свободный объем мал, молекулы полимера плотно упакованы и не могут легко перемещаться относительно друг друга. Это делает полимер жестким и твердым. Когда полимер нагревается до температуры выше температуры стеклования  $T_{ст}$  тепловая энергия и молекулярные колебания создают дополнительный свободный объем, который позволяет молекулам полимеров быстро перемещаться относительно друг друга. Этот эффект делает полимерную систему более гибкой и каучукоподобной. Свободный объем может быть увеличен либо модификацией полимерного скелета, например, добавлением большего количества боковых цепей или концевых групп, либо добавлением маленьких молекул, например, пластификатора. Это понижает  $T_{ст}$  за счет разделения молекул ПВХ и придает ПВХ мягкость и каучукоподобные свойства.

**4. Механистическая теория пластификации** включает вышеназванные теории и рассматривает взаимодействие пластификатора с макромолекулами ПВХ. Она допускает, что молекулы пластификатора не привязаны к полимерным молекулам ПВХ перманентно, а свободны и могут ассоциировать как друг с другом, так и с полимерными молекулами в определенных областях, например, аморфных. Поскольку эти взаимодействия слабые, возможен процесс динамического обмена, так как одна молекула пластификатора присоединяется к одному центру, то она может быть легко перемещена или удалена при помощи другой. Различные пластификаторы дают различные эффекты пластификации по причине

различной силы взаимодействий пластификатор-полимер и пластификатор-пластификатор. При небольшом содержании пластификатора взаимодействия пластификатор-ПВХ преобладают, в то время как при высоких концентрациях пластификатора более значительными становятся взаимодействия пластификатор-пластификатор. Это объясняет наблюдаемые явления «антипластификации», когда низкий уровень содержания пластификатора увеличивает жесткость ПВХ.

Большая длина полимерных цепей приводит к образованию некоторого количества переплетений, что препятствует формированию плотных кристаллических образований при охлаждении, и между кристаллическими областями возникают *аморфные* (неупорядоченные) области. Участки, где цепи параллельны и плотно упакованы, называют кристаллитами, и они отвечают за способность полимера к термопластичности и сохранению формы.

Для того чтобы пластификатор был эффективен и полезен при использовании в ПВХ, он должен содержать два типа структурных элементов – полярные и неполярные. Полярная часть молекул может обратимо присоединяться к полимеру, тем самым смягчая ПВХ, в то время как неполярная часть молекул позволяет регулировать ПВХ взаимодействия таким образом, чтобы они не достигли той силы, которая способна разрушить кристаллические области. Они также добавляют свободный объем, вносят вклад в экранирующие эффекты и обеспечивают пластичность. Примерами полярных компонентов являются карбонильные группы C=O или, в меньшей степени, ароматическое кольцо; неполярной частью могут являться алифатические боковые цепочки сложного эфира. Баланс между полярными и неполярными частями молекул очень важен для регулирования растворяющего эффекта: если пластификатор слишком полярный, он способен разрушить кристаллические области ПВХ; если он слишком

неполярный — может возникнуть несовместимость. Полезными инструментами в оценивании совместимости пластификатора являются метод соотношения полярных частей к неполярным, разработанный Ван Веерсеном и Мьюленбергом, а также методы определения параметра растворимости.

Когда полимер и пластификаторы нагревают, то пластификатор начинает *сольватировать* молекулы ПВХ. Вначале эти взаимодействия происходят только в аморфной части полимера, однако при продолжительном нагревании и перемешивании происходит плавление кристаллитов ПВХ, которые начинают взаимодействовать с пластификаторами. При охлаждении небольшое количество кристаллитов начинает выжимать пластификатор, хотя в аморфной части полимер остается связанным с пластификатором. Здесь пластификатор увеличивает свободный объем, обеспечивает смазывание ПВХ цепей и способствует преобразованию набухшей гибкой полимерной структуры.

## 4 КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Пластификаторы можно классифицировать на основе их химической структуры – сложные эфиры алифатических и ароматических карбоновых кислот, фосфаты, углеводородные пластификаторы-разбавители, эпоксидные и т.д.

Однако чаще используется классификация пластификаторов *на основе характеристик их действия*. Все типы пластификаторов в ПВХ можно подразделить на три подгруппы – общего назначения, функциональные и специальные (табл.1).

**Таблица1 – Классы пластификаторов и выполняемые ими функции**

Класс	Общее назначение	Функциональные пластификаторы			Специальные пластификаторы		
		Сильные сольватеры	Низкотемпературные	Слаболетучий	Слабодиффузные	Стабильность	Огнестойкость
Фталаты	X	V	V	V	V	V	V
Тримеллитаты				X	V		
Алифатические двухосновные сложные эфиры			X				
Сложные полиэфиры				X	X		
Эпоксиды			V	V		X	
Фосфаты			V				X
Наполнители	X						
Смешанные		X		X	X		
«X» - основная функциональная характеристика «V» - вторичная функциональная характеристика							

### 4.1 Пластификаторы общего назначения

Это пластификаторы, придающие ПВХ необходимую гибкость при оптимальном балансе требуемых свойств и низкой стоимости. Ими являются



*диалкилфталаты*, начиная с диизогептил- и заканчивая диизодецилфталатами, а также более дешевые органические соединения, называемые «наполнителями».

Как видно из табл. 1, фталаты обеспечивают наиболее полный набор необходимых функциональных свойств для гибкого ПВХ. К тому же их относительно невысокая стоимость и доступность делает их наиболее предпочтительными. Помимо основного пластификатора ДОФ (ди-(2-этилгексил)фталата), рынок пластификаторов общего назначения включает другие диалкилфталаты: диизогептил- ( $C_7$ ), диизооктил- ( $C_8$ ), диизононил- ( $C_9$ ) и диизодецил- ( $C_{10}$ ) фталаты.

***Наполнители*** представлены в категории пластификаторов общего назначения, потому что они обычно используются вместе с фталатами для снижения стоимости гибкого ПВХ. К ним относятся углеводородные пластификаторы, которые можно разделить на следующие категории.

1) ***Линейные парафины*** – бесцветные продукты с очень слабым запахом. Они летучи и имеют ограниченную совместимость с ПВХ, поэтому их добавляют к алкилфталатным пластификаторам в количестве не более 10%. Высокую летучесть, очень низкую вязкость и низкую растворимость некоторых линейных парафинов используют в добавках, уменьшающих вязкость пластизолей; это может содействовать и улучшению стойкости к образованию пятен у эластичных напольных покрытий. Линейные парафины выполняют и важную функцию смазки в процессах переработки эластичного ПВХ.

2) ***Алкилированные ароматические соединения***. В настоящее время к этой категории относятся только линейные алкил бензолы. Как и линейные парафины, они имеют высокую чистоту, слабые цвет и запах. Их летучесть ниже, а совместимость выше, чем у линейных парафинов. Их также применяют для снижения вязкости пластизолей. Часто линейные алкилбензолы представлены смесями с линейными парафинами.

**3) Нафтеновые углеводороды.** Эти продукты представляют собой очищенные нефтяные фракции, у которых обычно цвет и запах слабее, чем у линейных парафинов и алкил бензолов. Их применяют для снижения цены за счет замены части пластификатора. Хотя эти соединения обычно менее летучие, чем алкил бензолы, они все же более летучие, чем пластификаторы. В зависимости от применяемого количества (обычно не выше максимум 10-15% первичного пластификатора вследствие ограничений по совместимости и летучести) потеря качества вследствие повышенной летучести будет в диапазоне от легкой до весьма значительной.

**4) Хлорпарафины.** Использование хлорированных парафиновых наполнителей не очень распространено в США, но во всем мире они используются как вторичные пластификаторы. Хлорпарафины получают хлорированием углеводородов до достижения содержания хлора 30-70%. Такие вторичные пластификаторы используются для снижения стоимости и улучшения огнестойкости. Пластификаторы с низким содержанием хлора имеют низкую удельную массу, вязкость, цвет, в то время как более высокое содержание хлора придает высокую огнестойкость. Хлорпарафины менее токсичны, чем фталатные пластификаторы и уменьшают выпотевание пластификатора, повышают ударпрочность изделий и т.д. Однако следует отметить, что хлорпарафины плохо совмещаются с ПВХ и обычно применяются совместно с ДОФ, составляя 20-30% пластифицирующей композиции.

## **4.2 Функциональные пластификаторы**

Функциональные пластификаторы придают дополнительные функциональные свойства ПВХ, увеличивая при этом его стоимость. Они делятся на три подгруппы:

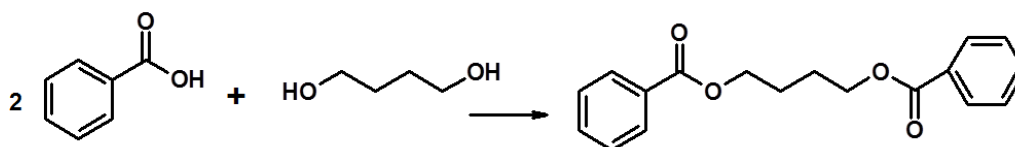
- 1) *сильные сольватеры* - способные образовывать сольваты – продукты присоединения пластификатора к ПВХ;
- 2) *низкотемпературные* – придающие полимерным материалам устойчивость к низким температурам;
- 3) *слаболетучие*.

#### 4.2.1 Сильные сольватеры

Пластификаторы с высокими сольватирующими свойствами характеризуются высокой полярностью и/или высокой ароматичностью. В эту группу входят:

- *низкомолекулярные фталаты* (дигексил-, дибутил-, диоктил-, а также бутилбензилфталат);
- *эферы бензойной кислоты (бензоаты)*.

**Бензоаты** получают этерификацией бензойной кислоты гликолями, преимущественно диэтилен- и дипропиленгликолем и бутандиолом.



Повышенные сольватирующие свойства бензоатов способствуют понижению температур желатинизации и сплавления частиц ПВХ в пластизоле, что обеспечивает:

- повышение скорости производства изделий, таких как эластичные напольные покрытия, покрытия окунанием, искусственная кожа и т.п.;
- более высокую вязкость пластизолов;
- понижение относительной температуры плавления.

Дибензоаты используются в качестве вторичного пластификатора в смеси с фталатами, повышая УФ- и термостабильность ПВХ композиций.

Преимущества бензоатов по сравнению с фталатами:

- лучше стойкость к образованию пятен;
- придают повышенную прочность полимерным изделиям при растяжении;
- лучше стойкость к экстракции растворителями.

Недостатки:

- меньше стойкость к экстракции водой и водными растворами;
- хуже эффективность при низких температурах.

Пропиленгликольдибензоат, дипропиленгликольдибензоат, и смеси диэтиленгликольдибензоат/дипропиленгликольдибензоат используют для пластификации ПВХ в производстве эластичных напольных покрытий, искусственной кожи, пластизольных красок, пластизольных герметиков для автомобилей, и др.

Дибензоаты используются также в следующих материалах:

- латексные клеи на основе поливинилацетата и его сополимеров;
- клеи-расплавы на основе блочных сополимеров и сополимеров этилена с винилацетатом;
- латексные покрытия;
- терморезистивные и термопластичные полиуретановые композиции;
- полисульфидные герметики и покрытия.

В ПВХ пластизолях больше применяются дибензоаты с температурой затвердения ниже 16°C.

Крупнейшим производителем бензоатов является американская компания Velsicol Chemical Corporation - торговая марка Benzoflex.

## 4.2.2 Низкотемпературные пластификаторы

К этой группе относятся:

- *фталаты*, полученные на основе линейных спиртов;
- *алифатические сложные диэфиры*.

*Эфиры фталевой кислоты на базе линейных спиртов C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>* обладают наилучшими свойствами пластификаторов для изготовления деталей и изделий для автомобилей, поскольку проявляют низкий уровень выпотевания. Пластикаты с *ди-н-октилфталатом* значительно превосходят ДОФ-содержащие по низкотемпературным свойствам, ди-н-октилфталат обладает уникальным сопротивлением к миграции в другие полимеры, понижая вязкость пластизолов, обеспечивает очень высокую стабильность лакированных поверхностей.

*Алифатические диэфиры* получают этерификацией спиртами двухосновных карбоновых кислот, например, *адипиновой* HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH, *себациновой* HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COOH или *азелаиновой* HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH. Они обладают меньшей сольватирующей способностью и большей способностью к диффузии. Низкомолекулярные спирты используются с высокомолекулярными кислотами, и наоборот, так, чтобы общее содержание углерода на молекулу варьировалось от C<sub>18</sub> до C<sub>26</sub>. Это поддерживает соотношение неполярной части к полярной, необходимое для обеспечения совместимости с ПВХ наряду с приданием низкотемпературных свойств.

*Ди-2-этилгексиладипинат* является стандартным и наиболее широко применяемым пластификатором данного класса. Его используют в производстве пленок для пищевых упаковок, обуви, профилей, кабеля, шлангов и многих других изделий повседневного употребления. Ди-2-этилгексилазелаинат, ди-2-этилгексилсебацинат и диизонониладипинат используются в тех случаях, когда требуется низкая летучесть пластификатора.

### 4.2.3 Пластификаторы со слабой летучестью

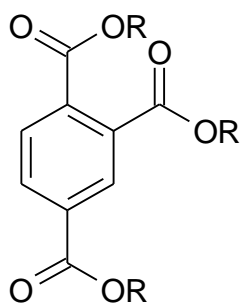
В эту группу входят:

– *высокомолекулярные фталаты* с молекулярной массой выше, чем у ди(изодецил)фталата ДИДФ (446) – ди(изоундецил)фталат ДИУФ, ди(изотридецил)фталат ДИТДФ, ди(ундецил)фталат ДУФ; фталаты с молекулярной массой выше, чем у ДИТДФ (530) уже не совмещаются с ПВХ из-за увеличения соотношения неполярной части к полярной;

– *тримеллитаты* (сложные эфиры тримеллитовой (бензол-1,2,4-трикарбоновой) кислоты);

– *сложные полиэфиры*.

**Тримеллитаты** представляют современный уровень низколетучих мономерных пластификаторов. Тримеллитаты с разветвленной цепью дешевле линейных тримеллитатов. Линейные тримеллитаты обеспечивают улучшение низкотемпературной эластичности и перерабатываемости по сравнению с их разветвленными аналогами.



**Тримеллитат**

Тримеллитаты оказались незаменимыми в изготовлении деталей интерьеров автомобилей, а также изделий, требующих высокой термоустойчивости и стабильности к экстракции органическими растворителями и маслами. Уникально высокими показателями обладают эфиры, состоящие из смеси спиртов линейного строения  $C_7-C_9$  и  $C_8-C_{10}$  (LC79 trimellitates, LC810 trimellitates). Впервые тримеллитаты появились в конце

1960-х годов. Эти пластификаторы быстро нашли применение в высокотемпературной изоляции проводов.

### 4.3 Специальные пластификаторы

Эти пластификаторы придают специальные свойства эластичному ПВХ и также делятся на три подгруппы:

- *слабодиффузионные*, т.е. устойчивые к экстракции из полимера;
- *стабилизирующего действия*;
- *придающие огнестойкость*.

Специальные пластификаторы имеют более высокую стоимость, чем функциональные пластификаторы.

#### 4.3.1 Слабодиффузионные пластификаторы

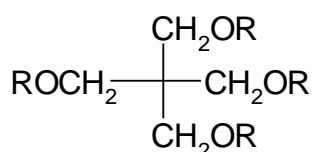
Низкая диффузия пластификатора достигается за счет высокой молекулярной массы и более разветвленных изомерных структур.

К слабодиффузионным пластификаторам относятся:

- *диизодецилфталат и диизотридецилфталат*: они придают повышенную сопротивляемость диффузионно-контролируемым потерям пластификатора и иногда используются в сочетании с более дорогими диффузионно-устойчивыми пластификаторами;

- *полимерные пластификаторы* - сложные полиэфиры с молекулярной массой от 1000 до 8000;

- *сложные эфиры пентаэритрита* – четырехатомного спирта  $C(CH_2OH)_4$ .



Сложный эфир пентаэритрита

Сложные полиэфиры составляют основной класс слабодиффузионных пластификаторов. Их получают этерификацией алифатических двухосновных кислот (преимущественно адипиновой) пропиленгликолем или бутиленгликолем. Чем больше вязкость пластификатора или молекулярная масса, тем сильнее его действие. Полимерные пластификаторы с разветвленными структурами более устойчивы к диффузионным потерям, чем линейные изомеры. С другой стороны, они более чувствительны к окислительному воздействию. Полярность или соотношение кислорода к углероду также влияет на устойчивость полимерных пластификаторов к экстракции. Материалы с меньшей полярностью проявляют лучшую устойчивость к экстракции полярными экстрагирующими жидкостями, такими как мыльная вода.

#### **4.3.2 Пластификаторы стабилизирующего действия**

К ним относят *эпоксидные пластификаторы*.

Они увеличивают термическую и УФ-стабильность ПВХ. Эпоксидные пластификаторы являются единственным классом пластификаторов, которые подвергаются процессу химического прививания к ПВХ полимеру в местах лабильных хлоридов в присутствии стабилизаторов на основе смешанных металлов, замещая лабильные хлориды на стадии термостабилизации в высокотемпературном цикле переработки и формования. Кроме того, они являются поглотителями HCl, выделяемого в процессе разложения.

Прививка незначительно уменьшает эффективность пластификации, но при этом наблюдаются умеренные пластифицирующие эффекты. Используются два основных типа пластификаторов на основе эпоксидных соединений:

- эпоксидированные масла и эпоксидированные сложные моноэфиры жирных кислот;
- октилэпоксидаталлат.



**Эпоксидированные масла** (в основном соевое (ESO) и льняное (ELSO)) имеют молекулярную массу примерно 1000 и дополнительно обладают свойствами слаболетучих пластификаторов. Эпоксидирование масел проводят с использованием органических надкислот в момент их образования из кислоты (уксусной, муравьиной) и перекиси водорода в присутствии катализатора. Известен также способ получения эпоксидированных масел за счет окисления воздухом при облучении ультрафиолетом.

В последнее время ведутся научно-исследовательские работы по использованию эпоксидированных масел в качестве основных нетоксичных пластификаторов ПВХ взамен ДОФ для производства медицинских изделий, товаров для детей, пищевых упаковок. Многие зарубежные фирмы выпускают тароупаковочные материалы для пищевой промышленности, ПВХ-пластикаты для медицинских и других целей исключительно с использованием эпоксидированного соевого масла (ЭСМ).

Другая группа эпоксидированных пластификаторов представлена **октилэпокситалятом (ОЭТ)** – продуктом эпоксидирования сложного эфира таллового масла. ОЭТ имеет молекулярную массу, равную примерно 410, и является сложным моноэфиром. Это обуславливает его ограниченную совместимость с ПВХ. Для стабилизации ПВХ эпоксидные пластификаторы добавляют в количестве менее 10%.

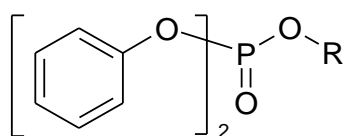
### **4.3.3 Огнеупорные пластификаторы**

Эта группа включает *галогенированные (преимущественно бромированные) фталаты и фосфаты*.

Сложные эфиры бромированных фталатов получают этерификацией тетрабромфталевого ангидрида различными спиртами, в основном 2-этилгексанолом. Фосфатные пластификаторы, получают медленным добавлением оксихлорида фосфора к спирту или фенолу. Высокоароматичный трикрезилфосфат (трикрезиловый эфир *орто*-фосфорной кислоты

$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$ ) является самым эффективным огнезащитным агентом, но при горении создает много дыма. В настоящее время его практически не употребляют из-за высокой нейротоксичности входящего в его состав изомера *орто*-крезила. Триалкилфосфаты обладают менее эффективными огнеупорными свойствами.

Более перспективными являются *алкилдифенилфосфаты*, которые обладают низким дымообразованием, низкотемпературной эластичностью и низкой летучестью. Алкильную группу получают реакцией оксихлорида фосфора с изодециловым, 2-этилгексильным и линейными спиртами  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ .



**Алкилдифенилфосфат**

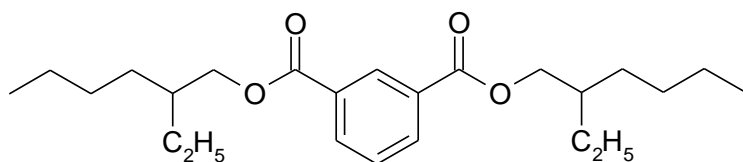
R – изодецил, 2-этилгексил,  
линейный  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$

Сочетание фосфатных пластификаторов, триоксида сурьмы и бората цинка приводит к получению огнестойкого ПВХ для использования в покрытиях кабелей и изолировании электрики. Фосфатные пластификаторы можно комбинировать со фталатами для снижения стоимости состава.

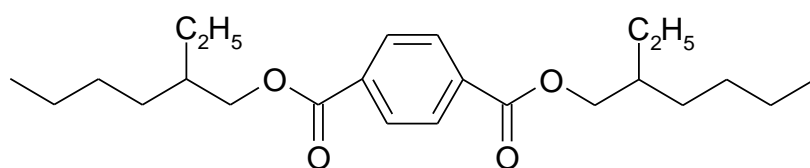
#### 4.4 Другие пластификаторы

Помимо вышеперечисленных соединений в качестве пластификаторов используют и другие, среди них наиболее значимы следующие.

**Изомеры ДОФ** – диоктилизифталат (ди(2-этилгексил)изофталат, **ДОИФ**) и диоктилтерефталат (ди(2-этилгексил)терефталат, **ДОТФ**).



**ДОИФ**



**ДОТФ**

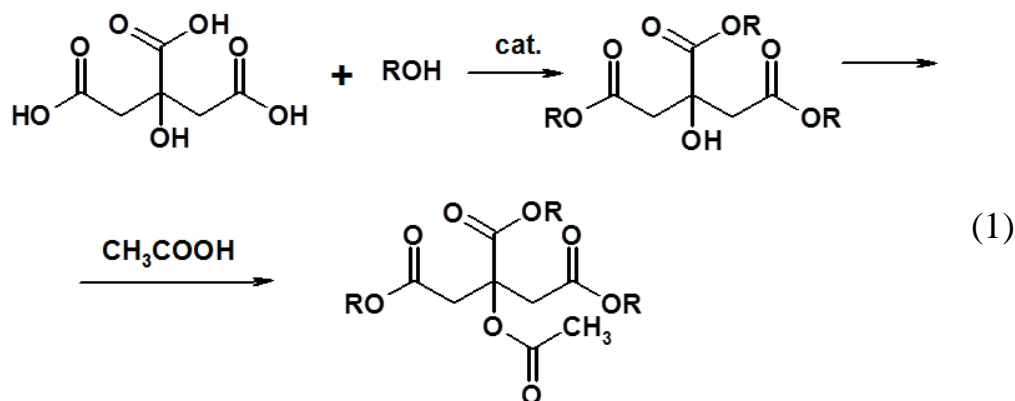
Эти пластификаторы обладают сходными с ДОФ свойствами. В последние годы ДОТФ уделяется особое внимание как нетоксичному заменителю ДОФ, что связано с доступностью сырья (терефталевой кислоты и 2-этилгексанола), низкой стоимостью и безвредностью ДОТФ, близкой технологией получения. Кроме того, в качестве источника терефталевой кислоты возможно использование вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ), утилизация которого является насущной экологической проблемой.

**Ди(изононил)циклогексан-1,2-дикарбоксилат**, продукт гидрирования соответствующего сложного эфира диизононилфталата. Его функциональное действие в ПВХ аналогично фталату, за исключением того, что он имеет меньшую растворимость в ПВХ. Это соединение было недавно введено компанией *BASF* в качестве кандидата для применения в тех областях, где важна безопасность.

### **Эфиры лимонной кислоты (цитраты)**

Цитраты – многоцелевые пластификаторы. Лимонная кислота – это природная трехосновная кислота, которая имеет гидроксильную группу. В качестве пластификаторов ПВХ используют полные эфиры лимонной кислоты как со свободной гидроксильной группой OH, так и после дополнительной ее этерификации кислотами или их ангидридами, преимущественно уксусной.

Получают цитраты этерификацией лимонной кислоты спиртами в присутствии катализаторов (обычно органические производные титана). Гидроксильную группу чаще всего ацелируют уксусной кислотой, получая ацетат (схема 1).



Цитраты используют в качестве пластификаторов ПВХ и других полимеров – эфиров целлюлозы, сополимеров хлористого винилидена, хлорированных поливинилхлоридов и хлоркаучуков, мочевино-формальдегидных смол.

Основные преимущества цитратов:

- биоразлагаемость;
- низкий уровень токсичности определенных цитратов по сравнению с эфирами фталевой кислоты;
- светостойкость;
- отсутствие запаха.

Цитраты выпускают под торговым названием цитрофлекс с добавлением буквы А, в случае ацетилированных производных, и цифры 4 или 8 для бутиловых и октиловых эфиров соответственно. Наиболее распространённым из производимых пластификаторов на основе лимонной кислоты является *ацетилтрибутилцитрат (цитрофлекс А-4)*. Его физиологическая безвредность установлена в многочисленных исследованиях, проводившихся в США. Ацетилтрибутилцитрат можно применять в производстве материалов для упаковки пищевых продуктов и в производстве детских игрушек.

Недостаток ацетилтрибутилцитрата – достаточно высокий процент экстракции его из ПВХ композиций мыльной водой, что ограничивает использование трибутилцитрата в некоторых изделиях медицинского назначения.

Эфиры лимонной кислоты с более высокомолекулярными спиртами (гексильным, 2-этилгексильным, октиловым, нонильным, дециловым) более устойчивы к экстракции мыльными растворами и, в то же время, обладают хорошими пластифицирующими свойствами, позволяющими создавать эластичные ПВХ изделия известными методами (каландрованием, экструзией) или получать пластизоли.

Для пластификации ПВХ наилучшие свойства показали

- трибутил- и ацетилтрибутилцитрат,

- триоктил- и ацетилтриоктилцитрат,
- тригексил- и ацетилтригексилцитрат,
- три(2-этилгексил)- и ацетил-три(2-этилгексил)цитрат,
- бутирилтригексилцитрат.

В России производство цитратных пластификаторов отсутствует.

### ***Пластификаторы на основе глицерина (триглицериды)***

Ужесточающиеся требования к охране окружающей среды и здоровья человека заставляют компании, производящие пластификаторы, выделять средства на поиски и разработку других безопасных биоразлагающихся пластификаторов на основе возобновляемого растительного сырья, которые могли бы заменить фталаты.

В связи с развитием производства биодизеля, который получают из растительных масел переэтерификацией метанолом, образуются значительные количества глицерина, который необходимо утилизировать. Один из путей – получение на основе глицерина сложноэфирных пластификаторов. В феврале 2008 года компания Danisco (Италия) представила на рынок безопасный, экологичный биоразлагаемый пластификатор ПВХ под торговой маркой: SOFT-N-SAFE GRINDSTED™, представляющий собой ацетилированный моноглицерид, получаемый на основе глицерина, гидрированного касторового масла и уксусной кислоты. Пластификатор обладает свойствами, аналогичными ДОФ, ДИНФ и может заменить их при производстве пищевой упаковки, медицинских целей, пластизолей и игрушек.

Использование пластификаторов на основе лимонной кислоты, глицеридов сдерживается их более высокой стоимостью по сравнению с фталатами, однако нетоксичность и биоразлагаемость могут явиться факторами, способствующими более широкому их применению в будущем.

#### **4.5 Другие вспомогательные вещества для полимерных материалов**

Помимо пластификаторов при производстве полимерных материалов используют различные вспомогательные вещества, которые добавляются в небольших количествах:

- стабилизаторы,
- смазочные материалы,
- технологичные добавки,
- эластификаторы,
- красители,
- наполнители,
- вещества, регулирующие вязкость и другие.

Главная роль вспомогательных веществ – облегчение переработки полимерных смесей и придание готовым изделиям необходимых свойств.

Используя добавки, получают широкий спектр физических свойств пластикаторов, что позволяет производить самые разнообразные продукты – от очень мягких, гелеобразных, до упругих, жестких материалов.

Стабилизаторы и смазочные материалы позволяют компенсировать такие недостатки, как низкая термостойкость и высокий коэффициент трения из-за адгезии ПВХ к металлическим поверхностям при температуре переработки.

Технологические добавки увеличивают прочность, растяжимость и эластичность расплава полимера, способствуют гомогенизации и понижают напряжение в расплаве.

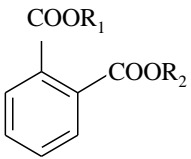
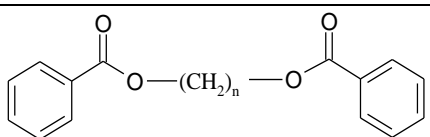
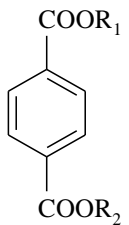
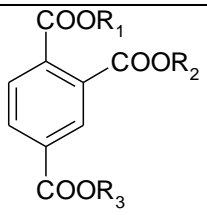
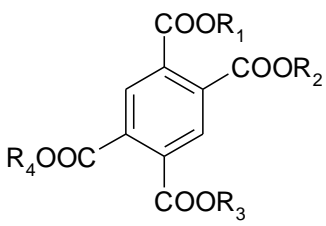
Эластомеры применяют для повышения ударной вязкости полимеров, что необходимо при изготовлении небьющихся бутылок, жестких несминаемых упаковочных пленок, ударостойких труб и т.д.

Минеральные наполнители традиционно используются для снижения стоимости ПВХ, но с развитием отрасли их применение все чаще связывают с улучшением армирующих свойств материала.

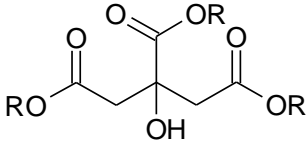
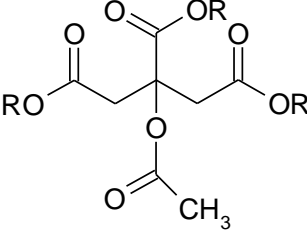
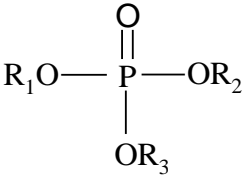
## 5 СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

В таблице 2 представлены основные типы мономерных сложноэфирных пластификаторов, производимых в промышленном масштабе.

Таблица 2 – Сложноэфирные пластификаторы

Наименование	Общая формула	Основные представители
Фталаты		Дибутилфталат (ДБФ) Ди(2-этилгексил)фталат (диоктилфталат, ДОФ) Диизононилфталат (ДИНФ) Диизодецилфталат (ДИДФ) Ди- <i>n</i> -октилфталат (ДнОФ)
Адипинаты	$R_1OOC-(CH_2)_4-COOR_2$	Ди(2-этилгексил)адипинат (ДОА), Диизонониладипинат (ДИНА), Диизодециладипинат (ДИДА)
Бензоаты		Диэтиленгликольбензоат Триэтиленгликольбензоат Алкилбензоаты (C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )
Терефталаты		Ди(2-этилгексил)терефталат(диоктилтерефталат, ДОТФ)
Тримелитаты		Три(2-этилгексил)тримеллитат (триоктилтримеллитат, ТОТМ)
Тетрамеллитаты		Тетра(2-этилгексил)пиромеллитат
Себацинаты	$R_1OOC-(CH_2)_8-COOR_2$	Дибутилсебацинат (ДБС) Диоктилсебацинат (ДОС)



Азелаинаты	$R_1OOC-(CH_2)_7-COOR_2$	Дибутилазелаинат Диизобутилазелаинат Ди(2-этилбутил)азелаинат Диизооктилазелаинат (ди(2-этилгексилазелаинат))
Цитраты		Трибутилцитрат (Цитрофлекс 4) Триоктилцитрат (Цитрофлекс 8)
Ацетилцитраты		Ацетилтрибутилцитрат (Цитрофлекс А-4) Ацетилтриоктилцитрат (Цитрофлекс А-8)
Малеинаты	$R_1OOC-CH=CH-COOR_2$	Ди(изодецил)малеинат
Сукцинаты	$R_1OOC-(CH_2)_2-COOR_2$	Ди(2-этилгексил)сукцинат
Фосфаты		Трикрезилфосфат Трифенилфосфат Триоктилфосфат Трибутилфосфат Три(2-этилгексил)фосфат

Большинство сложноэфирных пластификаторов при обычных условиях представляют собой жидкости различной консистенции. Исключениями являются ди(циклогексил)фталат и эфиры ортофосфорной кислоты и фенола (или *n*-алкилфенолов)– это твердые вещества.

*Основными показателями качества пластификаторов являются:*

- цвет,
- кислотное число,
- температура вспышки,
- удельное объемное электрическое сопротивление,
- показатель преломления,
- число омыления,
- плотность.

Для определения структуры соединений используют такие физические методы, как ИК-спектроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), газожидкостная хроматография, спектрофотометрия. Кроме того, применяются и традиционные химические методы анализа содержания гидроксильных групп, непредельных соединений, альдегидных групп и т.п.

Цветность, плотность, показатель преломления, кислотное число, число омыления, удельное объемное электрическое сопротивление, температура вспышки нормируются ГОСТом 8728 «Пластификаторы. Технические условия» и определяются методами, обозначенными в этом стандарте.

### ***Цветность***

Определение цвета производится по различным шкалам цветности. Например, для диэфирных пластификаторов применяется платиново-кобальтовая шкала, для фосфорсодержащих — йодометрическая, а для полиэфирных— особая шкала сравнения.

Все пластификаторы либо бесцветны, либо слабо окрашены в различные оттенки желтого. Цвет конечного продукта в значительной степени зависит от чистоты исходного сырья, а также технологии получения пластификаторов. Современные технологии дают возможность получить пластификатор практически любой степени цветности, однако следует учитывать техническую и экономическую целесообразность изготовления бесцветного продукта, так как достижение малых значений цветности влечет за собой возрастание числа технологических операций, увеличение расходных норм по исходному сырью, тепла и электроэнергии, введение дополнительных компонентов на стадии очистки пластификатора и т. п.

Нормы цветности промышленных марок пластификаторов для большинства областей применения приведены в соответствующих стандартах.

### ***Плотность, показатель преломления, вязкость***

Эти показатели зависят, прежде всего, от строения сложного эфира.

## Плотность

Значения плотности для основных промышленных марок диэфирных пластификаторов в зависимости от алкильного радикала приведены в таблицах 3 и 4.

**Таблица 3 – Плотность диэфирных пластификаторов в зависимости от алкильного радикала**

Пластификатор	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
	н-бутил-	2-этилгексил-
Адипинат	962	924
Себацинат	938	913
о-Фталат	1045	986
м-Фталат(изофталат)	-	984
п-Фталат(терефталат)	-	981
Тримеллитат	-	978—988
Пиромеллитат	-	988-990

**Таблица 4 – Физические свойства пластификаторов**

Пластификатор	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Показатель преломления при 20 <sup>0</sup> С	Вязкость при 20 <sup>0</sup> С, мПа/с
<i>Эфиры ароматических карбоновых кислот и спиртов</i>			
<i>о-Фталаты</i>			
Диметил-	1190	1,5140	16,3
Диэтил-	1120	1,5000	12,6 (25 °С)
Ди-н-бутил-	1042-1049	1,492	19-23
Дикаприл-	970	1,480	67
Диалкил- (С <sub>7</sub> —С <sub>9</sub> )	975	1,483-1,490	70-80
Ди-н-октил-	980	1,486	40
Ди(2-этилгексил)-	982-986	1,484	77-82
Диизодецил-	964	1,489	113-123
Дитридецил-	948	1,483	190*
Ди-2,4-диэтилоктанол-	950	1,482	297
н-Бутилбензил-	1111-1119	1,534	55-65
Дициклогексил-	1148	-	-
<i>Меллитаты</i>			
Три(2-этилгексил)три-	987	1,485	286
Тетра(2-этилгексил)пиро-	987	1,4845	675
<i>Эфиры алифатических карбоновых кислот и спиртов</i>			
Ди(2-этилгексил)адипинат	927	1,447	13-15
Ди(2-этилгексил)азелаиат	915	1,445 (25°С)	17-23
Ди-н-бутилсебацинат	934	1,442	7-11
Ди(2-этилгексил)себацинат	912	1,450	8-24

Пластификатор	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Показатель преломления при 20 <sup>0</sup> С	Вязкость при 20 <sup>0</sup> С, мПа/с
Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир 1,10-декандикарбоновой кислоты	928	1,4445	12,3
Ди-2-этилгексильный эфир 1,10-декандикарбоновой кислоты	912	1,4518	27,3
Эпоксидированное соевое масло	995	1,471	800-1000
2-Этилгексилэпокситалят	922	1,451	49
Дибутилкарбитолформаль	970	1,4370	7-12
<b>Эфиры алифатических карбоновых кислот и гликолей</b>			
Триэтиленгликоль-2-этилбутират	955	1,4404	11,5
Триэтиленгликоль-2-этилгексоат	968	1,444	16,1
<b>Полиэфирные пластификаторы</b>			
Дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината	1070-1110	-	200-600
Дибутиловый эфир полидиэтиленгликольадипината	1100-1125	1,463-1,465	250-400
Дибутиловый эфир полидиэтиленгликоль-адипинатсебацината	1080-1100	1,4625-1,4650	450-600
<b>Ортофосфаты</b>			
Три- <i>n</i> -бутил-	975	1,4226	4,5-7
Три(2-этилгексил)-	926	1,4434	13,8
Три(2-бутоксипропил)-	1020-1055	1,4360	12
Ди(2-этилгексил)фенил-	980-1000	1,4700	-
Дифенил(2-этилгексил)-	1092	-	-
Трифенил-	1201/60 °С	-	8,6 (60 °С)
Триксиленил-	1130-1155	1,551-1,555	(21—23)×10 <sup>6</sup> *
Дифенилизопропилфенил-	1161-1169	-	60-80

\* в м<sup>2</sup>/с

Как видно из таблиц 3 и 4 с увеличением длины алкильного радикала спиртовой части молекулы плотность эфиров уменьшается.

В ряду изомерных эфиров фталевой кислоты с одинаковыми алкильными радикалами плотность изменяется мало, но все же имеется тенденция к ее увеличению у *орто*-эфиров:

При наличии циклических или ароматических радикалов в молекуле сложных эфиров плотность их выше, чем в случае алкильных радикалов.

Из-за незначительного коэффициента сжимаемости сложных эфиров влияние давления на плотность невелико, тогда как влияние температуры

весьма существенно – с ее повышением плотность диэфирного пластификатора закономерно уменьшается независимо от его типа.

Плотность полиэфирных пластификаторов снижается с увеличением числа метиленовых групп в кислотной и гидроксилсодержащей составляющей молекулы. Так, переход от янтарной кислоты к себаценовой в полиэфирах на основе пропиленгликоля сопровождается уменьшением их плотности от 1155 до 1041 кг/м<sup>3</sup>; переход от этиленгликоля к гександиолу в полиэфирах на основе адипиновой и лауриновой кислот приводит к снижению плотности от 1138 до 1038 кг/м<sup>3</sup>.

Изменение плотности полиэфирных пластификаторов в зависимости от числа атомов углерода ( $n$ ) в конечном алкильном радикале ацильной группы полиэфира может быть выражено уравнением (1):

$$\rho = (1,1874 - 0,01n) - \sqrt{8 \times 10^{-4}t} \quad (1)$$

где  $t$  — температура, °С.

Температурная зависимость плотности для полиэфирных пластификаторов описывается уравнением (2)

$$\rho = A - 8 \times 10^{-4}t \quad (2)$$

где  $A$  — коэффициент, зависящий от состава полиэфира.

В изменении плотности в ряду полных эфиров ортофосфорной кислоты отмечается та же закономерность, что и для ди- и полиэфирных пластификаторов: с увеличением длины алкильного радикала и с возрастанием массы алкильного заместителя фенильного радикала плотность снижается.

При увеличении числа атомов галогена в хлор- и бромсодержащих симметричных и смешанных ортофосфатах происходит возрастание плотности. Введение атомов брома вместо хлора в тот же алкильный радикал в случае ортофосфатов способствует значительному возрастанию плотности:

1420-1425 кг/м<sup>3</sup> для трис(2-хлорэтил)ортофосфата и 1802 кг/м<sup>3</sup> для бис(2-бромэтил-2-хлорэтил)ортофосфата.

### ***Показатель преломления***

Показатель преломления служит для идентификации пластификаторов.

С понижением температуры показатель преломления возрастает, а с увеличением длины алкильного радикала диэфирного пластификатора он уменьшается. У эфиров с изостроением радикала этот показатель ниже, чем у эфиров с нормальным строением радикалов (табл. 4). Для полиэфирных пластификаторов четкой зависимости показателя преломления от состава полиэфира пока не установлено.

Определенная закономерность изменения показателя преломления для фосфорсодержащих пластификаторов связана со строением гидроксилсодержащего радикала сложного эфира: для триалкилортофосфатов увеличение числа метиленовых групп в алкильной части молекулы приводит к увеличению показателя преломления, для полных галогеналкил- или смешанных галогенсодержащих эфиров фосфорной кислоты с увеличением длины алкильного радикала наблюдается снижение показателя преломления, с увеличением числа атомов галогена в молекуле этих эфиров показатель преломления повышается. Смешанные алкиларилортофосфаты имеют тенденцию к снижению этого показателя с увеличением длины алкильного радикала.

### ***Вязкость***

Вязкость пластификаторов также находится в прямой зависимости от их строения.

Вязкость диэфирных пластификаторов в ряду *o*-фталатов для эфиров нормального строения меньше, чем для изомерных соединений. При увеличении длины алкильного радикала наблюдается монотонное возрастание вязкости. Аналогичная закономерность соблюдается и для эфиров алифатических дикарбоновых и монокарбоновых кислот.

Очень важным моментом при модификации полимеров пластификаторами является значение вязкости при отрицательных температурах. Вязкость диэфирных пластификаторов в стеклообразном состоянии составляет приблизительно  $10^{10}$  мПа/с, что значительно ниже вязкости полимеров.

В ряду полиэфирных пластификаторов на основе гликолей с увеличением числа метиленовых групп вязкость снижается. Возрастание числа простых эфирных связей в гликольной составляющей приводит к увеличению вязкости полиэфира. С увеличением алкоксильного радикала полиэфирного пластификатора (от C<sub>1</sub> до C<sub>9</sub>) вязкость понижается.

Вязкость эфиров ортофосфорной кислоты в значительной степени зависит от строения алкильной (арильной) составляющей: увеличение длины алкильного радикала приводит к возрастанию вязкости.

Кроме того, вязкость изменяется с изменением молекулярной массы, если ее увеличение происходит за счет изменения алкильной группы, то вязкость увеличивается.

#### ***Температуры кипения, застывания, стеклования***

Температуры кипения, застывания, стеклования пластификаторов связаны со строением молекул сложных эфиров и зависят от межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовых, водородных, дипольных, электростатических сил и т. п.). Температура кипения фталатов и диалкиловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот повышается с увеличением молекулярной массы (табл.5). В случае структурных изомеров пластификаторов изомер нормального строения имеет максимальную, а наиболее разветвленный — минимальную температуру кипения. Введение в молекулу *o*-фталата циклического, фенильного, бензильного радикала приводит к существенному повышению температуры кипения (табл. 5).

Таблица 5 – Физические свойства пластификаторов

Пластификатор	Температура °С		
	кипения	вспышки	застыва- ния
<i>Эфиры ароматических карбоновых кислот и спиртов</i>			
<i>о-Фталаты</i>			
Диметил-	282	146	0
Диэтил-	298	152-163	4
Ди-н-бутил-	340	175	-40
Дикаприл-	215-240(при 533Па)	205	-60
Диалкил- (C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub> )	-	200	-40
Ди(2-этилгексил)-	231(при 666,5Па)	210	-50
Диизодецил-	255(при 133,3Па)	220	-35
Дитридецил-	285(при 666,5Па)	235	-37
н-Бутилбензил-	370	199	-35
Ди-2,4-диэтилоктил-	-	226	-35
Дициклогексил-	-	207	58-65
<i>Меллитаты</i>			
Три(2-этилгексил)три-	218(при 666,5Па)	260	-46
Тетра(2-этилгексил)пиро-	260(при 133,3Па)-	260	-35
<i>Эфиры алифатических карбоновых кислот и спиртов</i>			
Ди(2-этилгексил)адипинат	214(при 666,5Па)	196	-40
Ди(2-этилгексил)азелаат	237(при 666,5Па)	205	-60
Ди-н-бутилсебацинат	164-177(при 533 Па)	183	-12
Ди(2-этилгексил)себацинат	222-228(при 133 Па)	215	-60
Ди-2-этилгексильный эфир 1,10-декандикарбоновой кислоты	-	220	-60
<i>Эфиры алифатических карбоновых кислот и гликолей</i>			
Триэтиленгликоль-2-этилбутират	196(при 666,5Па)	197	-65
Триэтиленгликоль-2-этилгексоат	219(при 666,5Па)	207	-65
<i>Эфиры ортофосфорной кислоты</i>			
Три-н-бутил-	177(при 333 Па)	150	-80
Три(2-этилгексил)-	220(при 666,5Па)	190	-70
Три(2-бутоксипропил)-	-	185	-70
Дифенил(2-этилгексил) –	265(при 666,5Па)	200	-36
Трифенил-	407	225	48,5
Трикрезил-	265(при 666,5Па)	228	-36
Триксиленил-	-	240	-
Дифенил- <i>n</i> -трет-бутилфенил-	230-250(при 267 Па)	240	-27
Дифенилизопропилфенил-	420	220	-40
Три(2-хлорэтил)-	174-175(при 266 Па)	220	-56
Три(2-хлорпропил)-	167	185	-35
Ди(2-хлорэтил)фенил-	185-189	210	-40
Ди(2-хлорпропил)фенил-	182-192	195	-30
Бромэтилбромпропилхлорпропил-	180-195	230	-31
Бромпропилбромэтилхлорэтил-	180-189	225	-42



В целом пластификаторы при атмосферном давлении характеризуются высокими температурами кипения (до 400-450°C). С повышением температур кипения сложноэфирных пластификаторов увеличиваются и температуры вспышки в интервале 200-260°C для пластификаторов на основе высших спиртов.

**Температуры застывания** пластификаторов определяются по ГОСТ 20287 «Нефтепродукты. Методы определения температуры застывания».

В гомологическом ряду нормальных сложных эфиров *o*-фталевой кислоты самые высокие температуры застывания имеют низшие соединения — диметил- и диэтил-*o*-фталаты. При увеличении числа метиленовых групп в алкильном радикале происходит закономерное понижение температуры застывания. Это объясняется созданием благоприятных структурных условий для сохранения сопряжения карбоксильных групп и совершения широких колебательных и вращательных движений в пространстве с сохранением устойчивой структуры. Однако, если количество метиленовых групп алкильного радикала становится больше семи, то температура застывания снова повышается.

Для *o*-фталатов с изомерным строением алкильного радикала температура застывания ниже, чем для эфиров с нормальным строением алкильного радикала. Это обуславливается большей симметрией молекул с нормальным строением алкильного радикала и способностью образовывать более компактную и устойчивую структуру. С увеличением длины алкильного радикала *o*-фталата изостроения наблюдается равномерное повышение температуры застывания. Эфиры алифатических дикарбоновых кислот подчиняются той же закономерности.

Температуры застывания триарилортофосфатов с возрастанием длины алкильного радикала фенильного ядра заметно снижаются при наличии алкильных радикалов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> и резко повышаются для алкильного радикала C<sub>4</sub>, что можно объяснить большой симметрией и возможностью создания устойчивой пространственной системы молекулы.

Эффективность пластифицирующего действия пластификатора в значительной степени определяется *температурой стеклования* полимера при введении в него пластификатора: чем больше понижение температуры стеклования, тем выше эффективность пластифицирующего действия.

Наиболее высокую температуру стеклования дают пластификаторы с высокой ориентационной (трикрезилфосфат, дибензиладипинат, диоктилтетрахлор-о-фталат и др.) и дисперсионной (пиромеллитаты, фталаты спиртов C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> и др.) энергией взаимодействия. Для некоторых пластификаторов можно проследить влияние полярности молекулы на их температуру стеклования. Так, введение эпоксидной группы в 2-этилгексилталлат повышает температуру стеклования от -112,5°C до -90°C. Температура стеклования дибутиладипината при замене одного бутильного радикала бензильным повышается на 9,5°C, а при замене двух радикалов на 30°C.

#### *Давление паров и летучесть*

*Давление паров* является очень важной характеристикой, позволяющей определять температурную область переработки пластификатора при его применении в полимерной композиции. Независимо от типа пластификатора с возрастанием молекулярной массы давление паров понижается, а с повышением температуры – увеличивается.

Однако данные о давлении паров пластификаторов не дают возможности оценить поведение соединения при повышенной температуре, и поэтому определяют его *летучесть* – потерю массы при нагревании.

*Летучесть* пластификатора зависит от его строения и молекулярной массы. Увеличение молекулярной массы приводит к понижению летучести. При равных молекулярных массах несимметричные *о*-фталаты менее летучи, чем симметричные.

Кроме того, влияние на летучесть пластификатора оказывает технология получения, особенно условия этерификации и очистки эфира-сырца. В

стандартах на пластификаторы установлено оптимальное значение летучести для конкретного типа.

### ***Растворимость***

Растворимость сложноэфирных пластификаторов в органических растворителях и минеральных маслах зависит от типа соединения и связана с силами взаимного притяжения молекул растворителя и силами сольватации между молекулами растворителя и пластификатора.

Так как сложные эфиры карбоновых и ортофосфорной кислот являются полярными соединениями, они растворяются в полярных растворителях - низших спиртах, ацетоне, толуоле, диоксане, пиридине, диметилформамиде и пр.

Растворимость пластификаторов в воде чрезвычайно мала (за исключением первых членов гомологических рядов эфиров) и зависит от длины алкильного радикала молекулы и строения кислотного остатка, причем большее влияние на водостойкость оказывает спиртовая, а не кислотная часть молекулы. В одном гомологическом ряду растворимость в воде убывает с увеличением молекулярной массы пластификатора. При увеличении длины алкильного радикала также наблюдается уменьшение растворимости.

При длительном пребывании сложных эфиров в воде происходит их омыление с образованием кислоты и спирта. Поскольку гидролиз сложных эфиров катализируется кислотами, то дальнейший процесс протекает автокаталитически. Скорость гидролиза повышается с увеличением содержания свободных карбоксильных групп.

Тетрагидрофталаты являются более гидролитически стойкими, чем фталаты. Повышение стойкости к гидролизу эфиров тетрагидрофталевого кислот объясняют присоединением образующихся при гидролизе карбоксильных групп по двойной связи циклогексенового кольца.

Стойкость к гидролизу полиэфирных пластификаторов зависит от их состава и условий проведения гидролиза: с увеличением содержания метиленовых групп в гликолевой составляющей наблюдается снижение

скорости гидролиза; наличие простой эфирной связи в гликольной составляющей значительно уменьшает стойкость к гидролизу.

Полиэфирные пластификаторы на основе изогликолей (пропиленгликоль-1,2; бутандиол-1,3) отличаются значительной стойкостью к гидролитической деструкции.

Стойкость полиэфирных пластификаторов к гидролизу значительно возрастает при переходе от алифатических к ароматическим соединениям.

На гидролиз ортофосфатов влияют многие факторы (природа заместителя в молекуле эфира, температура, pH-среды, наличие растворителей и пр.).

Для различных ортофосфатов с уменьшением pH-среды скорость гидролиза проходит через максимум, причем кинетика гидролиза подчиняется закономерностям общего кислотного катализа.

Скорость гидролиза в зависимости от природы заместителя изменяется незначительно, однако установлено, что алкилдикрезилортофосфаты более стабильны, чем алкилдифенилортофосфаты, а в ряду изомерных алкилдиарилортофосфатов эфир с нормальным алкильным радикалом менее стоек к гидролизу, чем с разветвленным радикалом. Максимальной стойкостью к гидролизу обладает эфир, в котором оба атома водорода у  $\beta$ -углеродного атома алкильного радикала замещены метильными группами, что является следствием большего блокирующего эффекта метильных групп по сравнению с атомами водорода.

### ***Теплофизические, электрические свойства***

Применяемые в электротехнике полимерные материалы должны обладать высоким электрическим сопротивлением, высокой электрической прочностью, низкой диэлектрической проницаемостью, незначительными диэлектрическими потерями, хорошей стойкостью при высоких напряжениях переменного и постоянного тока, поэтому применяемые пластификаторы не должны оказывать отрицательного влияния на указанные характеристики. Следовательно, молекулы пластификатора не должны иметь в своем составе

ионы, снижающие диэлектрические свойства материала или способствующие протеканию катодных или анодных процессов.

В подавляющем большинстве случаев диэлектрические свойства пластифицированного полимера хуже, чем у твердого непластифицированного, поэтому необходимо чтобы полярные пластификаторы совмещались с неполярными полимерами, которые обычно применяют к качеству изоляционных материалов.

В таблице 6 приведены сведения о таких физических свойствах некоторых пластификаторов как дипольный момент, поверхностное натяжение, термический коэффициент линейного расширения, диэлектрическая проницаемость.

**Таблица 6– Физические свойства некоторых пластификаторов**

Пластификатор	Дипольный момент при 20°С	Поверхностное натяжение, $\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	Термический коэффициент линейного расширения при 20°С, $\alpha \cdot 10^{-3}$	Диэлектрическая проницаемость при 20°С
Диметилфталат	2,62	-	-	-
Диэтилфталат	2,83	37 (при 20°С)	-	-
Дибутилфталат	2,82	35,6 (при 25°С)	78	-
Ди(2-этилгексил)фталат	-	33(при 20°С)	80	-
Диизодецилфталат	-	29(при 20°С)	-	4,6
Дитридецилфталат	-	-	-	5,2
Бутилбензилфталат	-	39,9(при 25°С)	-	-
Дициклогексилфталат	-	36,4(при 75°С)	-	-
Ди(2-этилгексил)адипинат	-	29(при 20°С)	-	4,4
Трикрезилортофосфат	-	-	120 (при 50-100°С)	-

### ***Стойкость к термической и термоокислительной деструкции***

При обычных условиях пластификаторы довольно устойчивы к воздействию кислорода воздуха. Однако при повышении температуры возникают термоокислительные и деструктивные процессы, и исходные физико-химические показатели сложных эфиров могут изменяться.

В ряду сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот с увеличением длины цепи кислотного и спиртового остатков термостойкость повышается.

Термостойкость эфиров, имеющих спиртовые радикалы изостроения ниже, чем аналогичных эфиров со спиртовыми радикалами нормального строения.

Термический распад ускоряется под влиянием кислот и влаги, присутствующих в пластификаторе.

Для уменьшения термической деструкции пластификаторов применяют стабилизаторы. Наиболее эффективными являются стабилизаторы фенольного типа (ионол и *n*-дифенол).

Терморазложение сложноэфирных пластификаторов происходит по свободнорадикальному механизму. При совместном использовании в качестве стабилизаторов термического разложения полиалкилзамещенных фенолов и эпоксидных соединений наблюдается синергический эффект, проявляющийся в подавлении разложения по свободнорадикальному и ионному механизму путем связывания образующегося при разложении ПВХ хлористого водорода эпоксидной группой.

Разрушение пластификаторов при нагревании вызывается главным образом окислением, однако установлено, что до 200°C разложение сложных эфиров незначительно.

Наибольшую устойчивость к окислению проявляют эфиры, имеющие более длинный алкильный радикал, что объясняется экранирующим действием спиртового радикала, блокирующего кислотную часть молекулы от воздействия кислорода, тем самым предотвращая декарбоксилирование.

Введение ароматического радикала в молекулу сложного эфира увеличивает его термоокислительную стабильность. Тримеллитаты обладают большей стабильностью, чем фталаты и пиромеллитаты с теми же алкильными радикалами.

Чтобы предотвратить термоокислительную деструкцию пластификаторов при высокотемпературной переработке полимеров

используют ингибиторы окисления: фенолы, ароматические амины, фосфиты и др.

Стойкость полиэфирных пластификаторов к термоокислительной деструкции зависит в основном от химического состава дикарбоновой кислоты и гликоля и в меньшей степени от спирта или монокарбоновой кислоты. Возрастание числа метиленовых групп и простых эфирных связей в гликоле приводит к снижению стойкости полиэфирного пластификатора.

Наиболее эффективными антиоксидантами для повышения стойкости полиэфирных пластификаторов к термоокислительной деструкции являются тиобисфенолы и фосфорсодержащие соединения.

Термоокислительная деструкция фосфорсодержащих пластификаторов подчиняется закономерностям, установленным для ложных эфиров карбоновых кислот и спиртов, применяются те же ингибиторы окисления.

#### ***Радиационная стойкость***

Изучение влияния  $\gamma$ -излучения на сложноэфирные пластификаторы показало, что по мере увеличения числа метиленовых групп в алкильном радикале спирта резко возрастает кислотность пластификаторов, что особенно проявляется при больших дозах облучения.

По стойкости к  $\gamma$ -излучению *o*-фталаты располагаются в следующий ряд: ДМФ > ДЭФ > ДБФ > ДОФ > ДДФ > ДДФ >> ББФ > ДБ<sub>3</sub>Ф

Эфир алифатической дикарбоновой кислоты подвергается более сильному радиолизу по сравнению с аналогичным эфиром ароматической дикарбоновой кислоты.

Исходная кислотность пластификаторов также оказывает влияние на их устойчивость к  $\gamma$ -излучению: чем больше исходное значение кислотного числа, тем меньше относительное увеличение кислотного числа этих соединений после облучения. Большая стабильность пластификаторов, содержащих примесь неполных эфиров со свободной карбоксильной группой, объясняется ее способностью поглощать или рассеивать некоторую долю энергии  $\gamma$ -лучей.

В присутствии ПВХ кислотное число всех пластификаторов после облучения возрастает больше, чем в его отсутствие, что объясняется влиянием хлористого водорода, выделяющегося из ПВХ.

### ***Грибостойкость***

Сложные эфиры фталевых и фосфорной кислот устойчивы к действию микроорганизмов. Стойкость эфиров алифатических дикарбоновых кислот к микроорганизмам зависит от числа углеродных атомов как в спиртовой, так и кислотной части молекулы: с увеличением их количества стойкость к действию плесени снижается. Вероятно, разрушение сложных эфиров алифатических дикарбоновых кислот связано с ферментативным действием плесневых грибов, вызывающих гидролиз сложных эфиров с образованием алифатической дикарбоновой кислоты и спирта, которые в дальнейшем окисляются.

### ***Токсикологические свойства***

Вопросы влияния пластификаторов на здоровье человека являются очень важными, так как во время производства и применения пластификатора, формования изделия из эластичного ПВХ, в процессе эксплуатации и утилизации пластиков возможно выделение пластификаторов в окружающую среду.

Наиболее дискуссионным остается вопрос о безопасности ДОФ. Согласно проведенным и продолжающимся исследованиям ученых изделия, изготовленные из ПВХ с содержанием ДОФ, являются вредными для здоровья, могут вызывать эндокринные, гормональные и репродуктивные нарушения, повреждения печени, способствовать развитию онкологических заболеваний. В результате в Европе были запрещены производство и продажа детских игрушек и некоторых предметов повседневного спроса с использованием пластиков, содержащих ДОФ. С другой стороны, группой независимых американских ученых было сделано заключение, что продукты, пластифицированные ДОФ, не представляют угрозы для здоровья человека и могут без ограничения использоваться в различных сферах.



К безопасным пластификаторам были отнесены диизононилфталат (ДИНФ), диизодецилфталат (ДИДФ), ди-*n*-октилфталат (ДнОФ), диоктиладипинат (ДОА) и некоторые цитраты.

Сомнения насчет безопасности ДОФ стимулировали исследования в отношении его гомолога – диоктилтерефталта (ДОТФ), который обладает аналогичными пластифицирующими свойствами и сравнимой стоимостью. Эксперименты показали, что ДОТФ не является токсичным веществом и в перспективе может стать полноценной заменой ДОФ в областях, связанных с медицинской, пищевой и детской промышленностью.

Нет достоверных данных, указывающих на то, что пластификаторы накапливаются в воде, почве или воздухе, так как они являются биологически и фотохимически разлагаемыми материалами. Разложение протекает особенно быстро в аэробных условиях с образованием диоксида углерода и воды.

Исследования экологической безопасности и токсичности применяемых в промышленности пластификаторов продолжаются.

## 6 ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВНЫХ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Получение пластификаторов, преимущественно сложноэфирных, основано на взаимодействии кислот или их ангидридов с гидроксилсодержащими соединениями – алифатическими спиртами, гликолями, фенолами.

### 6.1 Кислоты и ангидриды. Получение фталевого ангидрида

Основными кислотными компонентами при производстве пластификаторов являются моно-, ди-, три-, тетракарбоновые алифатические и ароматические кислоты или их ангидриды, а также хлорангидрид ортофосфорной кислоты — фосфорилхлорид  $\text{POCl}_3$ .

В качестве основного исходного сырья для получения наиболее крупнотоннажных пластификаторов (ДОФ, ДИНФ, ДИДФ) применяется фталевый ангидрид.

В значительно меньшем объеме выпускаются пластификаторы на основе менее доступных и более дорогих ангидридов пиромеллитовой и тримеллитовой кислот.

Помимо *орто*-фталатов практическое применение в качестве пластификаторов нашли эфиры терефталевой кислоты, получаемые на основе диметилтерефталата или терефталевой кислоты. Диметилтерефталат удобнее в использовании, т.к. растворим в спиртах в отличие от терефталевой кислоты. Недостаток – выделение метанола в ходе реакции, который необходимо утилизировать.

Для получения пластификаторов на основе алифатических кислот применяются:

<b>адипиновая</b>	<b><math>\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}</math></b>
<b>субериновая (пробковая)</b>	<b><math>\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}</math></b>
<b>азелаиновая</b>	<b><math>\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}</math></b>

В небольшом объеме выпускаются сложноэфирные пластификаторы на основе жирных кислот таллового или соевого масла (олеиновой, линолевой, линоленовой кислот).

Значительно меньшее распространение получили монокарбоновые кислоты — синтетические жирные кислоты C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> и 2-этилгексановая кислота.

### 6.1.1 Получение фталевого ангидрида

В 2011 г. наибольший объем потребления фталевого ангидрида приходился на пластификаторы, далее – на алкидные смолы и ненасыщенные полиэфирные смолы (рис. 9).

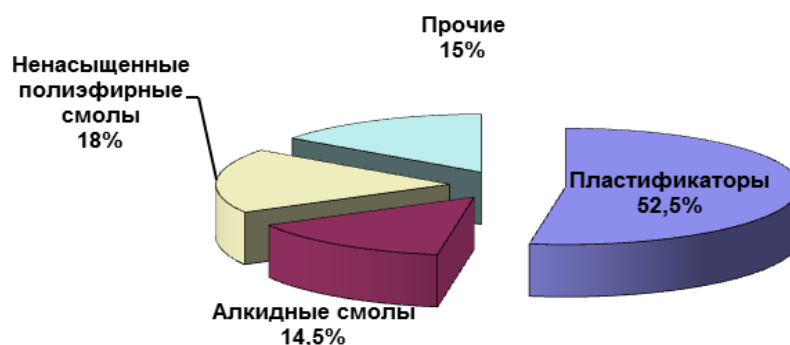
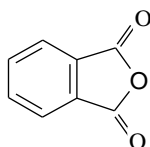


Рисунок 9 – Структура мирового потребления ФА

В 2013 г. мировой рынок фталевого ангидрида был оценен в 6130,55 млн. долл. США.

Фталевый ангидрид (ангидрид 1,2-бензолдикарбоновой кислоты) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с орторомбическими кристаллами, легко возгоняется, т. пл. 130,85°С, т. кип. 294,5°С.



Фталевый ангидрид

Фталевый ангидрид получают каталитическим окислением нафталина (рис. 10) или *o*-ксилола (рис. 11) кислородом воздуха с использованием

стационарных или псевдооживленных (в случае нафталина) катализаторов на основе  $V_2O_5-TiO_2$  или  $V_2O_5-K_2SO_4$ .

Процесс окисления нафталина проводят при  $350-400^\circ C$  с избытком  $O_2$  воздуха. Т.к. фталевый ангидрид относительно устойчив к дальнейшему окислению, то реакция проводится до практически полной конверсии нафталина. Выход фталевый ангидрида  $\approx 90\%$ .

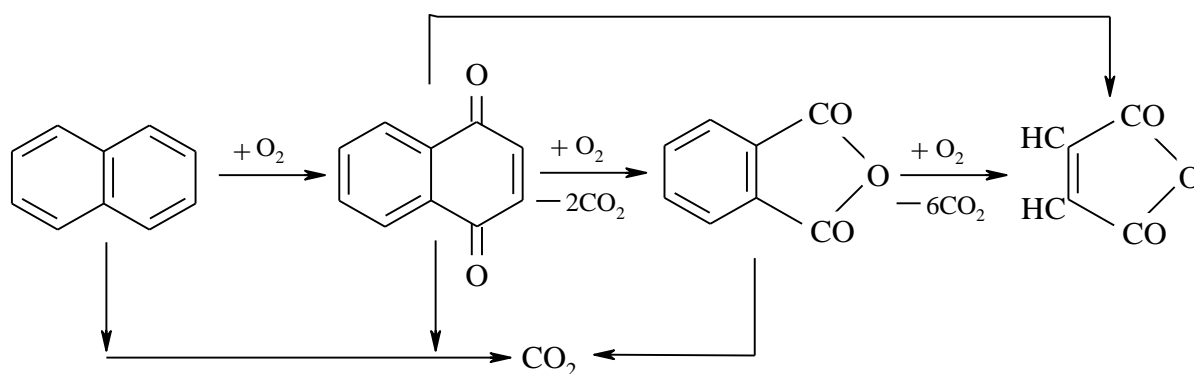


Рисунок 10 - Получение фталевый ангидрида из нафталина

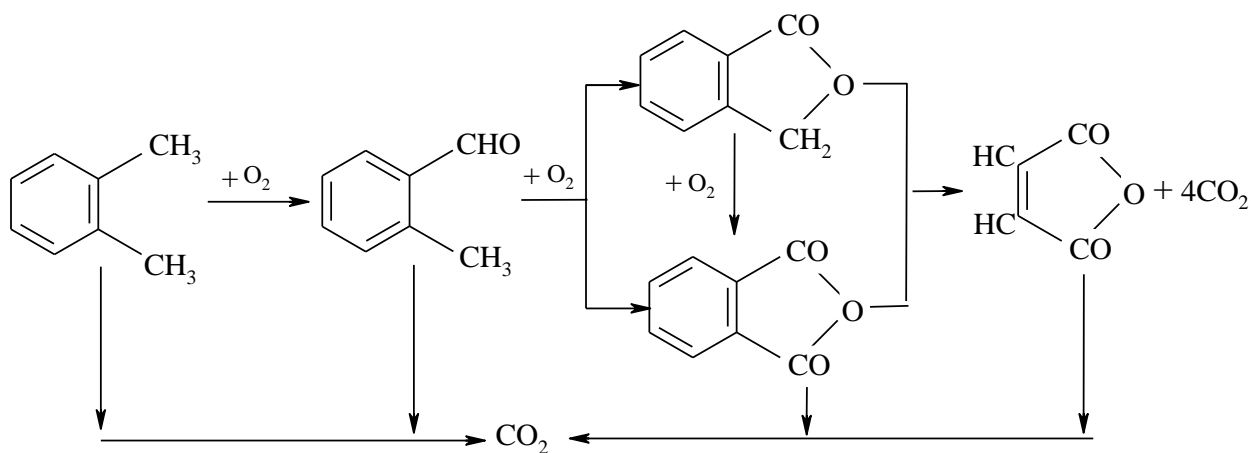


Рисунок 11 – Получение фталевый ангидрида из о-ксилола

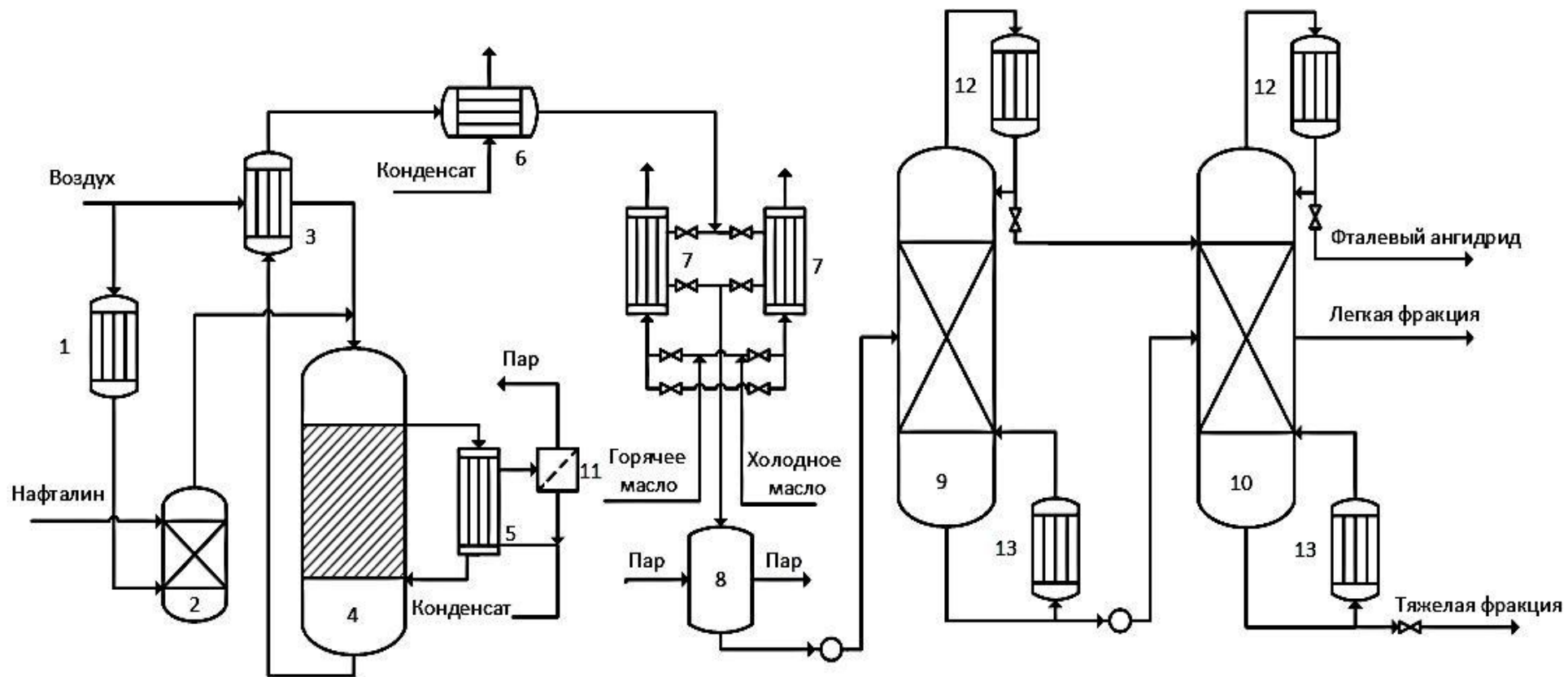
При получении фталевый ангидрида из о-ксилола селективность по фталевый ангидриду оказывается значительно более низкой (выход 70-75%), при практически полной конверсии сырья, однако в целом этот метод оказывается более выгоден в связи с низкой стоимостью о-ксилола.

**Технологическая схема получения фталевый ангидрида из нафталина**

Расплавленный нафталин при 100°C подают в испаритель **2**, имеющий несколько колпачковых тарелок (рис. 12). Туда же вводят часть воздуха (предварительно подогретого в аппарате **1**), который насыщается парами нафталина до концентрации 8-10%, что превышает верхний предел взрываемости. Остальной воздух нагревают в теплообменнике **3** горячим реакционным газом, смешивают с воздухом, насыщенным парами нафталина, и подают смесь в трубчатый реактор **4**.

Реактор охлаждается циркулирующим расплавом солей, при этом в котле-утилизаторе **5** генерируется пар высокого давления (до 5 МПа). При помощи этого пара осуществляют привод турбокомпрессора, подающего воздух на окисление, причем мятый пар с турбины частично используют на этой же установке, а частично передают для других целей. Горячие реакционные газы отдают тепло воздуху в теплообменнике **3** и затем охлаждаются в теплообменнике **6**, где (в разных схемах) или производят пар низкого давления, или подогревают водный конденсат, идущий в котел-утилизатор **5**.

Охлажденные реакционные газы поступают далее в систему из двух попеременно работающих конденсаторов **7** с ребристыми трубами, охлаждаемыми маслом. Фталевый ангидрид отлагается на трубах в твердом виде; когда он накапливается в достаточном количестве, переключают поток газа на второй конденсатор, а первый подогревают горячим маслом. Расплавленный фталевый ангидрид стекает из конденсатора в промежуточную емкость **8**, а из нее поступает на очистку в систему из двух вакуум-ректификационных колонн **9** и **10**. В первой отгоняют более летучие вещества, а из второй в качестве дистиллята выводят чистый фталевый ангидрид. Легкий погон колонны **9** и тяжелый кубовый остаток колонны **10** сжигают.



**Рисунок 12 – Схема получения фталевый ангидрида из нафталина**

1 — подогреватель; 2 — испаритель; 3, 6—теплообменники; 4 — реактор; 5 — котел-утилизатор; 7 — конденсаторы; 8 — емкость; 9, 10 — ректификационные колонны; 11 — паросборник; 12 — дефлегматоры-конденсаторы; 13 — кипятильники

Остаточный газ после конденсаторов 7 в случае синтеза фталевого ангидрида из нафталина дожигают в печи, а при получении из *o*-ксилола газ предварительно проходит абсорбер, орошаемый водой, где поглощается малеиновый ангидрид. При этом малеиновый ангидрид гидролизуется в малеиновую кислоту, которую превращают в ангидрид описываемыми ниже методами. Другое отличие в схеме при получении фталевого ангидрида из *o*-ксилола — нет испарителя нафталина и воздух не разделяют на два потока. Вместо этого паровоздушную смесь получают в смесителе.

## 6.2 Спирты и фенолы. Получение 2-этилгексанола

Диапазон используемых спиртов обычно ограничивается спиртами  $C_4$  -  $C_{13}$ . Фталаты, полученные из спиртов ниже  $C_4$ , слишком летучи, в то время как эфиры, синтезированные из спиртов выше чем  $C_{13}$ , обладают ограниченной совместимостью с ПВХ. Многие коммерческие фталаты получают с использованием смеси мономерных спиртов, как, например, бутанола с 2-этилгексанола или смесей линейных гептанола, нонанола и ундекананола.

Пластификаторы – основная область применения спиртов, более 50% в их потреблении (рис. 13).

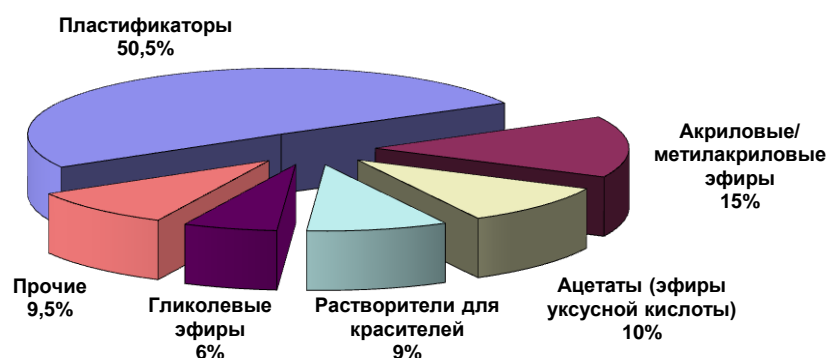
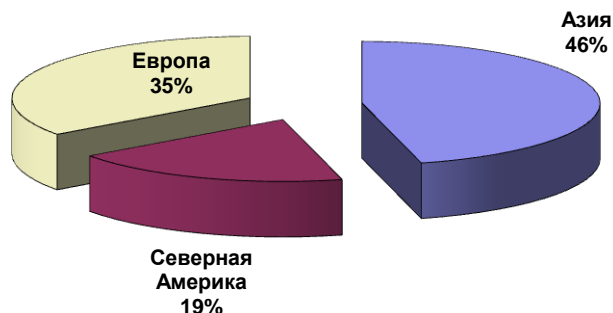


Рисунок 13 – Структура потребления спиртов по областям применения

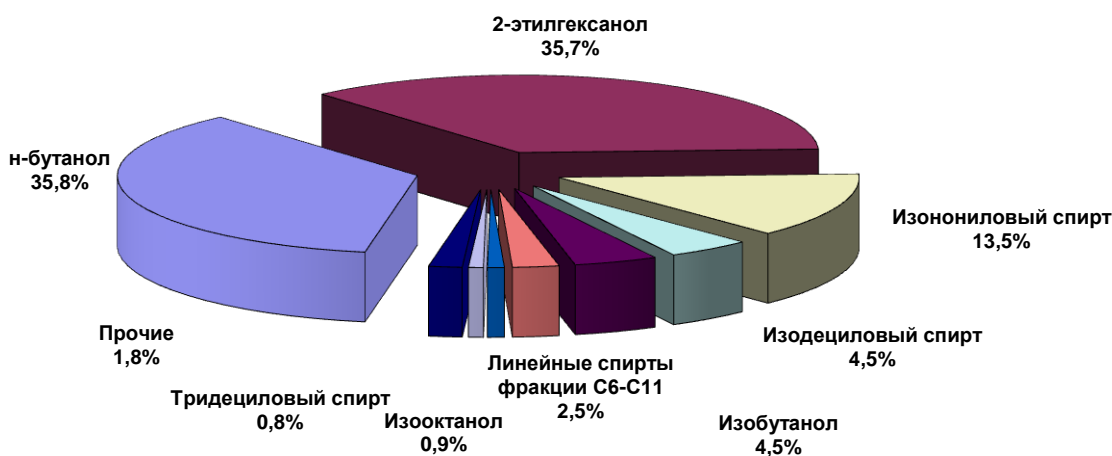
Примерно 46% мировых мощностей по выпуску спиртов для пластификаторов расположены в Азии, 35% – странах Европы, 19% – в Северной Америке (рис. 14). Крупнейшими производителями спиртов для

пластификаторов являются компания ExxonMobil (США) и BASF (Германия), на долю которых приходится около 19% и 14% мировых мощностей, соответственно.



**Рисунок 14 – Структура мировых мощностей по выпуску спиртов для пластификаторов**

Основные спирты, применяемые для производства пластификаторов – 2-этилгексанол и *n*-бутанол. На их долю приходится более 70% мирового потребления спиртов (рис.15).



**Рисунок 15 – Структура мирового потребление спиртов, применяемых для пластификаторов (по спиртам)**

В качестве сырья также применяют первичные спирты изостроения: изогептиловый, изооктиловый, изоамиловый, изодециловый, изотридециловый.



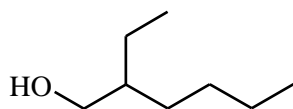
Вторичные спирты применения не находят вследствие своей малой реакционной способности по сравнению с первичными спиртами, а также из-за меньшей термостойкости пластификаторов на их основе.

Для синтеза полиэфирных пластификаторов в основном используются гликоли.

Из циклических спиртов применение нашли циклогексиловый и бензиловый.

При производстве фосфорсодержащих пластификаторов используют фенол и алкилфенолы (крезолы (метилфенолы), ксиленолы (диметилфенолы), изопропилфенолы, *n*-изобутилфенол). Наиболее реакционно способными в реакции этерификации являются *мета*-изомеры, затем *пара*- и *орто*-изомеры. Применяют трикрезолы (смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров) с минимальным (до 3%) содержанием *орто*-изомера, т.к. *орто*-изомеры наиболее токсичны, или дикрезолы (смесь *мета*- и *пара*-изомеров),.

**2-Этилгексанол**– бесцветная, слегка вязкая жидкость с приятным цветочным запахом; т.пл. 70°C, т.кип. 183,5°C;  $d_4^{20} 0,8340$ ; растворяется в большинстве органических растворителей, растворимость в воде 0,07% (по массе), растворимость воды в 2-этилгексаноле 2,6%; с водой образует азеотропную смесь (т. кип. 99,1°C; 20% по объему 2-этилгексанола).



**2-Этилгексанол**

***n*-Бутанол C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH** – бесцветная вязковатая жидкость с характерным запахом сивушного масла. Смешивается с органическими растворителями, умеренно растворяется в воде — 7,6 г на 100 г воды. С ней образует азеотроп, содержащий 42,5% по массе бутанола и кипящий при 97,7°C. Т. пл. минус 90,2°C, т. кип. 117,4°C.

## 6.2.1 Получение 2-этилгексанола

Существует три основных промышленных способа производства 2-этилгексанола:

- 1) конденсация н-бутанола;
- 2) конденсация ацетальдегида, полученного из этилена;
- 3) оксосинтез пропилена.

Последний из них наиболее перспективен, т.к. пропилен является дешевым и доступным сырьем.

Схема синтеза включает оксосинтез пропилена **1** с образованием масляного альдегида **2**, последующую альдольную конденсацию **2** в присутствии щелочи с получением альдоля **3**, который далее дегидратируется в 2-этилгексеналь **4**. Гидрирование **4** дает 2-этилгексанол **5** (альдокс-процесс) (рис.16).

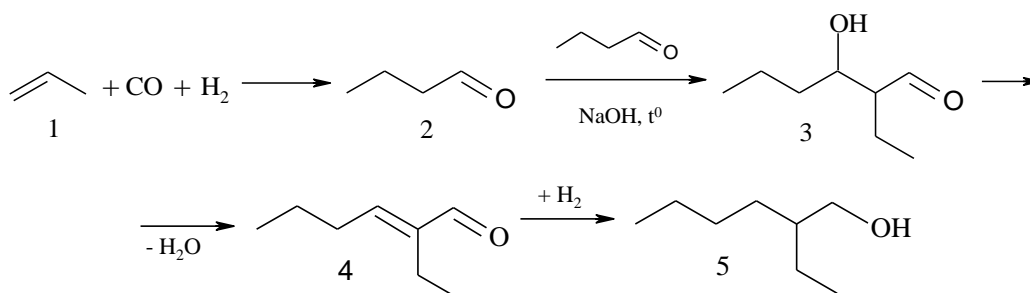


Рисунок 16 – Схема получения 2-этилгексанола

Ниже представлены технологические схемы оксосинтеза масляного альдегида и бутанолов из пропилена (рис.17) и получения 2-этилгексанола из масляного альдегида (рис.18).

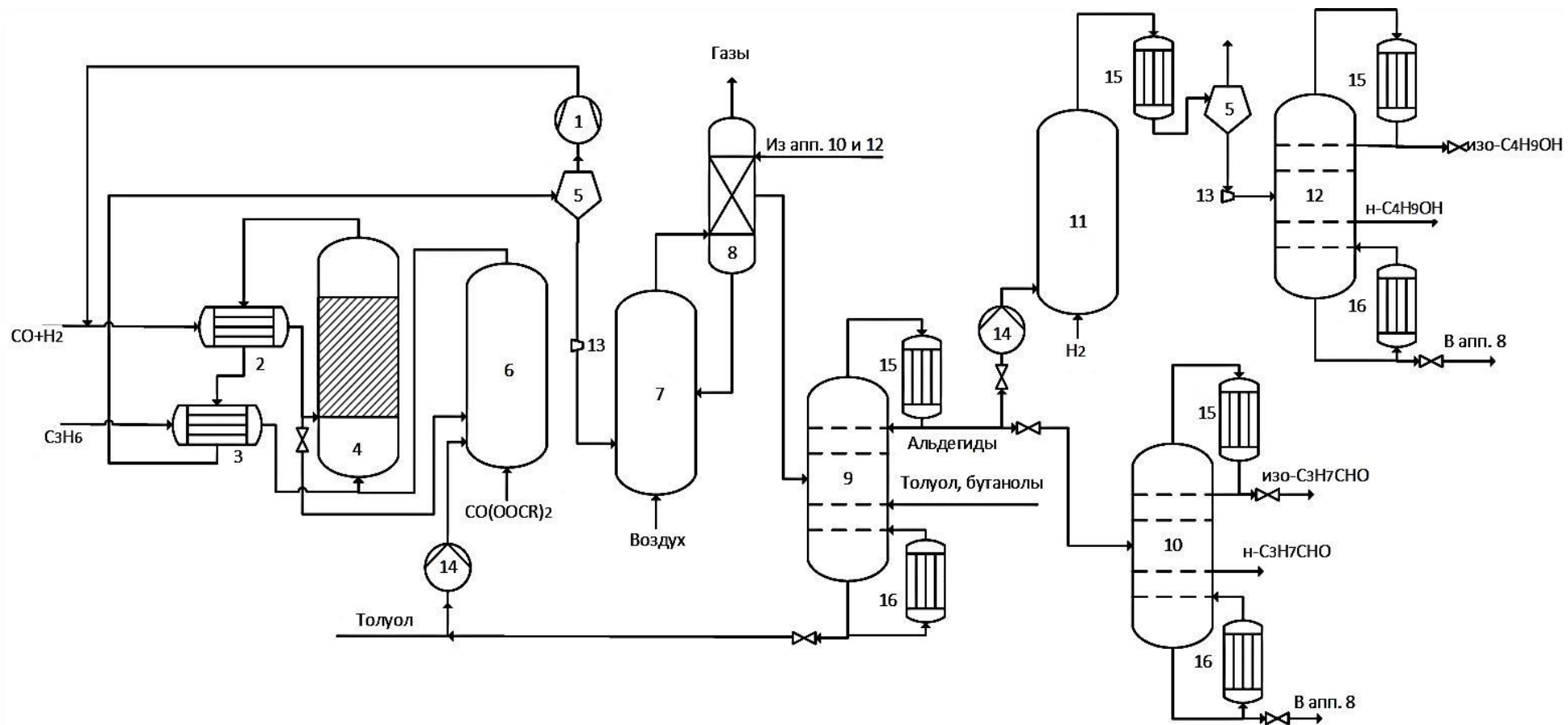
### *Технологическая схема оксосинтеза масляных альдегидов и бутанолов (рис.17)*

Жидкая пропиленовая фракция, а также свежий синтез-газ под давлением 25—30 МПа и рециркулирующий синтез-газ, сжатый до этого же давления циркуляционным компрессором **1**, подогревают соответственно в

теплообменниках **2** и **3** за счет тепла горячей реакционной массы. Затем они поступают в реактор **4**, куда из карбонилообразователя **6** подают раствор карбонил кобальта в толуоле и тяжелых остатках от перегонки продуктов. В реакторе **4** при 110-160°C происходит образование альдегидов и побочных веществ, выделяющееся тепло отводят водой или кипящим водным конденсатом (в зависимости от температуры) с получением пара низкого давления.

Тепло реакционной массы используют в теплообменниках **2** и **3**, а в сепараторе **5** отделяют жидкость от синтез-газа, который вместе с частью непревращенного пропилена возвращают на реакцию компрессором **1**. Жидкость из сепаратора дросселируют до 0,2-0,4 МПа и при 40-70°C окисляют небольшим количеством воздуха в окислительной колонне **7** (декобальтизер). Вместе с воздухом, обедненным кислородом, в газовую фазу в этой колонне переходят СО, Н<sub>2</sub> и пропилен, находившиеся в растворенном состоянии при высоком давлении, а также пары альдегидов, унесенные газом.

Последние поглощают в абсорбере **8** тяжелыми остатками от перегонки, а газы сбрасывают в атмосферу или направляют на сжигание. Жидкость из окислительной колонны **7** и адсорбера **8** направляют далее в испарительную колонну **9**, где от раствора соли кобальта в тяжелых побочных продуктах отгоняют с верха колонны сырые альдегиды, отбирая из средней ее части побочно образовавшиеся бутиловые спирты вместе с толуолом. Раствор соли кобальта с низа этой колонны с добавленным к нему рециркулирующим толуолом направляют в карбонилообразователь **6**, где при подаче небольшого количества смеси СО+Н<sub>2</sub> и добавке свежего раствора нафтената кобальта (для восполнения потерь катализатора) при 170-180°C и 25-30 МПа образуются карбонилы. Их направляют в реактор **4**. Смесь бутиловых спиртов с близко кипящим толуолом, отбираемую из средней части колонны **9**, дополнительно разделяют (на схеме не показано) на бутиловые спирты и толуол, возвращаемый на приготовление карбонил кобальта.



**Рисунок 17 – Технологическая схема оксисинтеза масляных альдегидов и бутанолов**

1 – циркуляционный компрессор; 2,3 – теплообменники; 4 – реактор; 5 – сепараторы; 6 – карбонилообразователь; 7 – окислительная колонна; 8 – абсорбер; 9 – испарительная колонна; 10,12 – ректификационные колонны; 11 – реактор гидрирования; 13 – дроссельный вентиль; 14 – насосы; 15 – конденсаторы; 16 – кипятильники

Сырые альдегиды с верха колонны **9** можно перерабатывать на чистые альдегиды или спирты. В первом случае их подвергают ректификации в колонне **10**, получая товарные изомасляный и *n*-масляный альдегид.

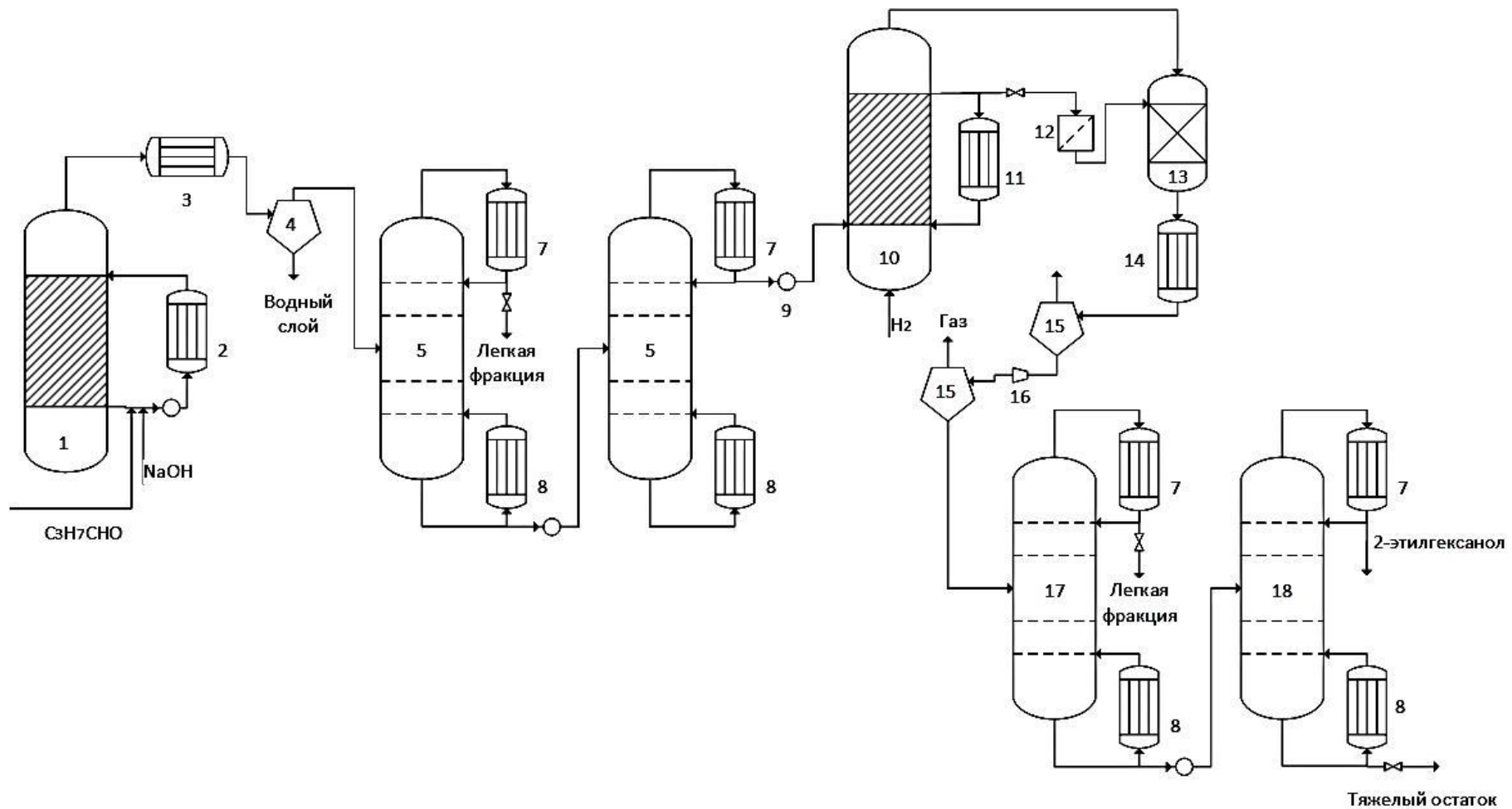
Остальное количество (или все сырые альдегиды) гидрируют на гетерогенном катализаторе в реакторе **11**, а полученные изо- и *n*-бутиловый спирты отделяют от тяжелого остатка в ректификационной колонне **12**.

### ***Технологическая схема я получения 2-этилгексанола из масляного альдегида (рис.18)***

Для получения 2-этилгексанола к *n*-масляному альдегиду, поступающему в реактор **1**, непосредственно перед введением в реактор дозируют 40 %-ый NaOH ( $\approx 0,05$  %). Температурный режим в реакторе (100-130°C) поддерживается за счет выделяющегося тепла, избыток которого снимают путем циркуляции реакционной массы через выносной холодильник **2**. В реакторе происходит альдолизация и дегидратация альдоля с образованием 2-этилгексенала. Продукты реакции охлаждают в холодильнике **3**, после чего они расслаиваются в сепараторе **4** на нижний (водный) и верхний (органический слой). Воду отправляют на отпаривание органических веществ и затем на очистку. Органический слой подвергают ректификации в колоннах **5** и **6**, отгоняя вначале легкий погон (непревращенный масляный альдегид, остатки воды и др.), а затем (в вакууме) 2-этилгексеналь, выводя из куба колонны бтяжелые побочные продукты.

2-Этилгексеналь подвергают затем гидрированию. Чтобы избежать в дальнейшем потемнения эфиров 2-этилгексанола и полимерных материалов (к которым эти эфиры добавляют как пластификаторы), гидрирование нужно вести до высокой степени превращения как двойных связей, так и альдегидных групп. По этой причине гидрирование проводят в две ступени.

Первую ступень гидрирования проводят в колонне **10** с суспендированным в жидкости смешанным металлоксидным катализатором.



**Рисунок 18 – Схема получения 2-этилгексанола**

1 – реактор; 2, 3, 11, 14 – холодильники; 4, 15 – сепараторы; 5, 6, 17, 18 – ректификационные колонны; 7 – дефлегматоры; 8 – кипятильники; 9 – насос; 10, 13 – колонны гидрирования; 12 – фильтр; 16 – дроссельный вентиль

Тепло реакции отводится за счет нагревания водорода, частичного испарения и циркуляции смеси через выносной холодильник **11**.

Вторая стадия (догидрирования) ведется в адиабатических условиях в аппарате **13** со стационарным слоем катализатора  $\text{Ni}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ , причем жидкость из реактора **10** предварительно освобождается от взвешенного катализатора в фильтре **12**.

После охлаждения газожидкостную смесь из реактора **13** разделяют в сепараторе **15**, после которого водород дожимают до рабочего давления и возвращают в реактор первой стадии, а жидкость дросселируют и направляют на ректификацию.

Ректификация проводится под вакуумом в колоннах **17** и **18**. Вначале отгоняют легкий погон и затем отделяют технически чистый 2-этилгексанол от тяжелого остатка, направляемого на сжигание. Выход продукта составляет 85-90%.

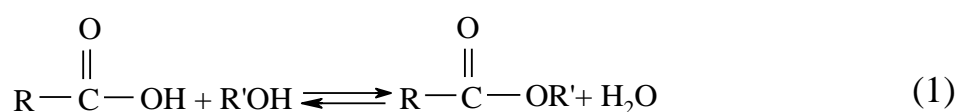
### 6.3 Требования, предъявляемые к сырью

Общими требованиями для всех видов сырья являются:

- высокое содержание основного вещества,
- незначительное содержание нежелательных примесей.

К нежелательным примесям относятся непредельные и карбонильные соединения, углеводороды, сложные эфиры низших монокарбоновых кислот, свободные монокарбоновые кислоты, влага. Их количество является строго нормированным.

Присутствие свободных монокарбоновых кислот в сырье означает возможность образования сложных эфиров этих монокарбоновых кислот (1):

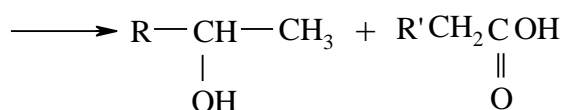
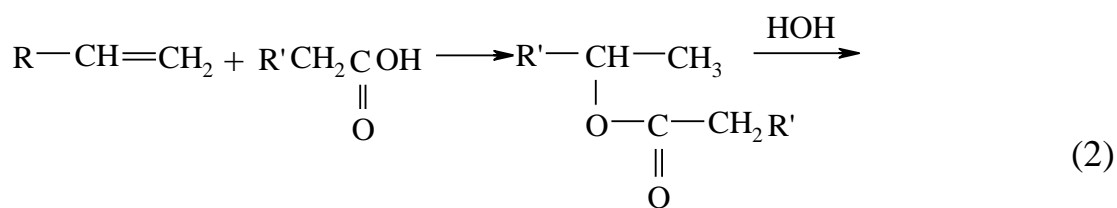


(1)

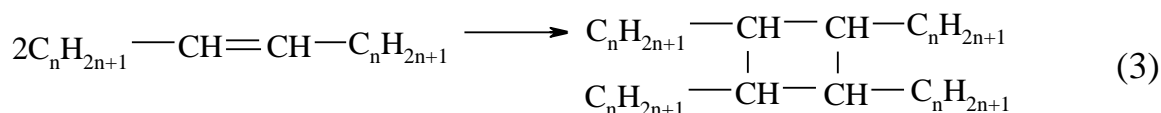
Так как эфир монокарбоновой кислоты (обычно C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>) имеет температуру кипения значительно ниже, чем у пластификатора, то примесь такого эфира в пластификаторе понижает его температуру вспышки, уменьшает удельное объемное электрическое сопротивление, а также увеличивает летучесть. Кроме того, эта примесь может повлиять на изменение плотности, а также термическую и гидролитическую стойкость пластификаторов.

Непредельные соединения чаще всего присутствуют в виде непредельных углеводородов, непредельных спиртов и альдегидов. Эти вещества могут вступать в различные химические реакции, характерные для соединений, имеющих двойную связь:

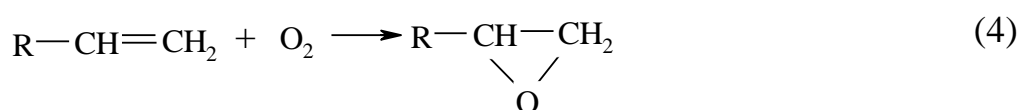
1) этерификация неорганическими и органическими кислотами с образованием сложных эфиров и их дальнейшим гидролизом до вторичного или третичного спирта и соответствующей кислоты (2):



2) полимеризация по двойной связи с образованием более высокомолекулярных соединений (3):



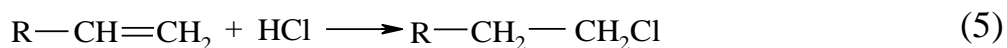
4) окисление с образованием циклов (4):





Протекание таких реакций особенно вероятно при синтезе пластификаторов в присутствии серной или алкилсерной кислоты в качестве катализаторов.

При этерификации фосфорилхлорида спиртами выделяющийся хлористый водород может вступать в реакцию с непредельными соединениями с образованием галогеналкилов (например, при производстве триалкил- или триарилортофосфатов) (5):



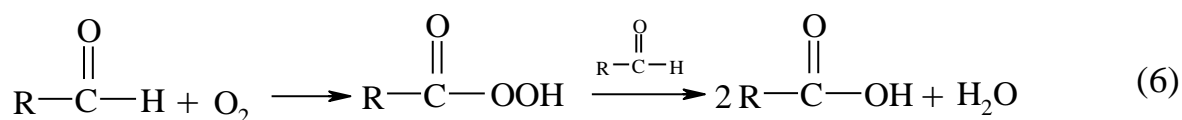
Вторичные и третичные спирты, а также галогеналкилы в качестве побочных продуктов реакции накапливаются в оборотных спиртах, а иногда и пластификаторе, снижая такие показатели, как температура вспышки, удельное объемное электрическое сопротивление и повышая летучесть.

Полимеризация по двойной связи может происходить при этерификации или на стадии очистки пластификаторов, особенно при повышенной температуре (перегреве стенок аппаратов) и при недостаточном перемешивании реакционной массы. Содержание смолообразных полимерных соединений оказывает отрицательное влияние на цвет пластификатора.

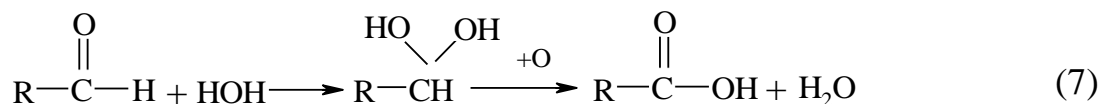
Присутствие в пластификаторе эфиров неорганической кислоты — алкилсульфатов приводит к уменьшению гидролитической стойкости пластификатора и ухудшению его цвета.

Непредельные углеводороды могут находиться в качестве примеси в высших спиртах, полученных путем гидроформилирования олефинов от C<sub>3</sub> до C<sub>12</sub>. Ненасыщенные альдегиды, например, 2-этилгексаналь, чаще всего присутствуют в 2-этилгексаноле.

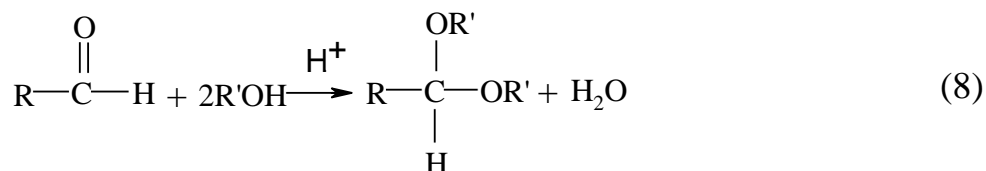
В процессе синтеза пластификаторов в результате взаимодействия альдегидов с кислородом воздуха происходит образование нежелательных продуктов — надкислот или гидропероксидов, превращающихся затем в карбоновые кислоты (6):



Если в реакционной смеси присутствует вода, образовавшаяся в процессе синтеза пластификатора или уже содержащаяся в исходном спирте или нафтохинон, присутствующий во фталевом ангидриде, окисление может протекать сразу до карбоновых кислот (7):



В присутствии каталитических количеств кислот альдегиды взаимодействуют со спиртами и образуют ацетали (8):

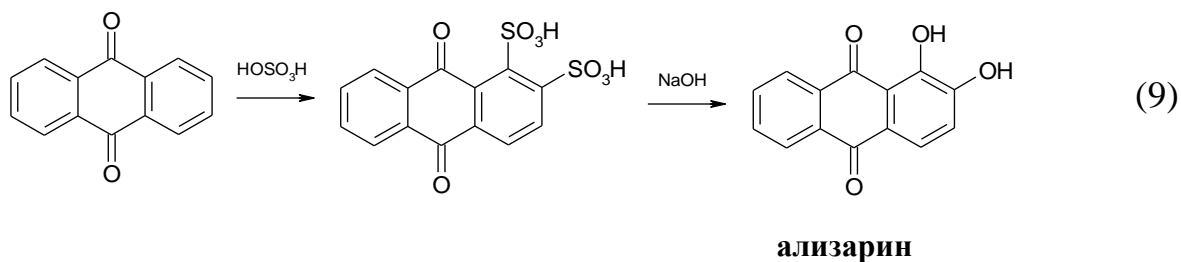


Под действием водных растворов кислот ацетали разлагаются до исходных альдегидов.

Таким образом, основным побочным продуктом, образующимся из альдегидов при синтезе пластификаторов, является карбоновая кислота. Если разложение альдегида происходит на стадии синтеза, эта кислота превращается в сложный эфир монокарбоновой кислоты; если же кислота образуется при хранении пластификатора, она способствует гидролизу и деструкции пластификатора. Кроме того, наличие ацеталей в пластификаторе может способствовать снижению температуры вспышки и удельного объемного сопротивления.

В зависимости от способа производства спиртов помимо указанных примесей в том или ином количестве присутствуют углеводороды (парафины). Несмотря на то, что в углеводородах отсутствуют реакционноспособные группы, их невысокая молекулярная масса и отсутствие полярности отрицательно воздействуют на температуру вспышки, удельное объемное электрическое сопротивление и летучесть пластификаторов.

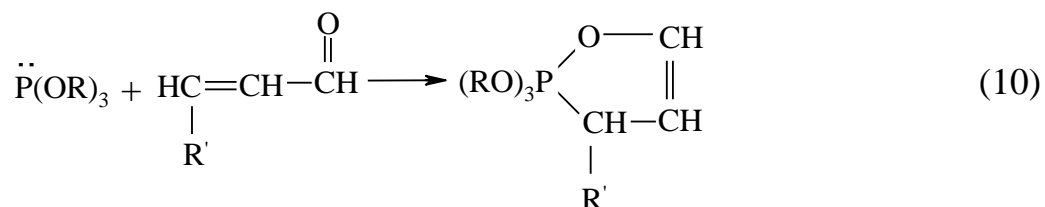
Из нежелательных примесей в фенолах и во фталевом ангидриде, полученном окислением нафталина, влияющих на свойства готового пластификатора, следует назвать хиноны, которые легко сульфируются в моно- и дисульфокислоты за счет реакции с серной кислотой, присутствующей в качестве катализатора, и далее под действием гидроксида натрия на стадии нейтрализации образуют красители, например краситель ализарин из антрахинона (9).



Все эти цветообразующие примеси влияют на качество пластификатора, стабильность его свойств при хранении и переработке в полимерной композиции.

Во фталевом ангидриде, полученном окислением *o*-ксилола, в качестве примеси содержится малеиновый ангидрид, способный в свою очередь к этерификации с образованием ненасыщенных сложных эфиров, остающихся в товарном пластификаторе, наличие которых в пластификаторе ухудшает эластичность полимера.

Основным сырьем для производства фосфорсодержащих пластификаторов, является фосфорилхлорид, чистота которого существенно влияет на стабильность свойств полученного пластификатора. Трихлорид фосфора  $PCl_3$  – соединение активного трехвалентного фосфора, обладающее неподеленной парой электронов, является наиболее строго контролируемой примесью. В условиях производства фосфорсодержащих пластификаторов в первую очередь вероятно образование средних фосфитов  $P(OR)_3$ , которые могут вступать в различные реакции, образуя разнообразные соединения фосфоновой  $RP(O)(OH)_2$ , фосфористой  $H_3PO_3$ , фосфорной  $H_3PO_4$  кислот.  $\alpha, \beta$ -Непредельные альдегиды легко реагируют со средними фосфитами с образованием фосфоранов (10):



Присутствие примесей диалкилфосфитов ухудшает стабильность свойств пластификаторов в процессе их очистки, а также при хранении готового продукта.

Кроме качества сырья, значительное влияние на свойства получаемых пластификаторов оказывает технологический способ их производства, в частности природа катализатора, температурные режимы этерификации и очистки.

Для предотвращения образования примесей при синтезе пластификаторов наибольшее значение имеет точное соблюдение технологического режима производства, особенно это относится к процессу получения диэфирных пластификаторов в присутствии кислотных катализаторов (серная кислота, арилсульфоокислоты). При избыточном количестве катализатора происходит образование полных эфиров сульфоокислот, остающихся в пластификаторе даже после промывания водой пластификатора-сырца, наличие которых ухудшает цвет и гидролитическую стойкость готового продукта при хранении и при переработке пластифицированного полимера. Повышение температуры и времени реакции при проведении процесса в присутствии кислотного катализатора способствуют протеканию дегидратации спиртов с образованием непредельных соединений.

Для полиэфирных пластификаторов несоблюдение технологического режима может привести к изменению молекулярной массы и состава концевых групп. Это также влияет на показатели плотности, удельного объемного электрического сопротивления.

При синтезе фосфорсодержащих пластификаторов алкильного или алкиларильного типа образование побочных продуктов типа галогеналкилов

приводит к снижению температуры вспышки пластификатора. При производстве триарилфосфатов, особенно в процессе дистилляции при высоких температурах, происходит образование конденсированных фенолов, увлекаемых потоком продукта в готовый пластификатор, в результате чего ухудшается цвет пластификатора.

## 7 ПОЛУЧЕНИЕ ДИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Основными промышленными методами получения сложноэфирных пластификаторов являются:

- этерификация карбоновых кислот, их ангидридов или хлорангидридов спиртами или фенолами;
- переэтерификация эфиров карбоновых кислот спиртами или гликолями.

### 7.1 Катализаторы реакции этерификации

Применение катализатора ускоряет этерификацию, увеличивая положительный заряд на карбонильном атоме углерода карбоновой кислоты, и сдвигает реакцию в сторону образования сложного эфира.

В качестве катализаторов используются разнообразные химические соединения.

#### *Кислотные катализаторы*

До недавнего времени широко использовались минеральные кислоты: серная, соляная, ортофосфорная, борная.

*Серная кислота*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  была первым катализатором, примененным для ускорения реакции этерификации, однако в настоящее время на современных производствах она заменяется более безопасными амфотерными или гетерогенными катализаторами, о которых пойдет речь ниже.

Достоинством серной кислоты как катализатора является значительная скорость этерификации при сравнительно невысоких температурах (80-150°C). К недостаткам следует отнести возможность дегидратации спиртов до олефинов, сульфирование ненасыщенных соединений, присутствующих в исходных спиртах и образующихся в результате побочных реакций. Также не исключается возможность осмоления органических соединений и образования сложных эфиров сульфокислот, что приводит к снижению цветостабильности

пластификатора. Для удаления катализатора из сложного эфира-сырца необходимо проводить нейтрализацию щелочным агентом и ряд водных промывок, что увеличивает количество промышленных стоков и затрат на их очистку.

В качестве катализаторов этерификации, не вызывающих дегидратацию спиртов, можно использовать другие соединения серы, например алкилсульфо кислоты (бензол- или *n*-толуолсульфо кислоты), сульфаниловую и сульфамиловую кислоты, арилсульфохлорид, меркаптаны, кислый сульфат натрия.

Практическое применение для этерификации нашли бензол- и *n*-толуолсульфо кислоты. Однако эти соединения содержат значительное количество примесей, что осложняет их использование без предварительной очистки. Кроме того, бензол- и *n*-толуолсульфо кислоты при температуре окружающей среды являются твердыми веществами. Это затрудняет их введение в реакцию, а также увеличивает энергоемкость процесса в виду необходимости предварительного плавления или растворения их в исходном сырье (обычно спирте).

В качестве катализатора этерификации возможно использование соляной кислоты, однако активность ее ниже, чем серной кислоты. Помимо этого в присутствии соляной кислоты протекают побочные реакции гидролиза сложного эфира, а сам процесс осложняется необходимостью нейтрализации катализатора и удаления его из сложного эфира путем водных промывок. При работе с соляной кислотой предъявляются повышенные требования к безопасному ведению процесса, так как существует вероятность выделения газообразного хлористого водорода.

Аналогичные недостатки характерны для фтористого водорода, хлорангидридов органических и неорганических кислот (тионилхлорид, ацетилхлорид), хлороксида фосфора. В присутствии хлороксида фосфора образуются слабоокрашенные эфиры, не происходит осмоления органических веществ, но существует вероятность загрязнения пластификатора продуктами

фосфорилирования ненасыщенных соединений, содержащихся в спиртах в виде примесей.

При катализе неорганическими кислородсодержащими и органическими кислотами трех- и пятивалентного фосфора (фосфорноватистой, фосфористой, фосфорной) последние не выделяются из реакционной массы за счет малой летучести, не вызывают осмоления органических веществ и позволяют получить слабоокрашенный пластификатор. Бесцветные сложные эфиры образуются при использовании небольших количеств катализатора в сочетании с такими активными адсорбентами как силикагель и диатомит. Однако эти катализаторы имеют меньшую активность, чем серная кислота, и в основном им присущи те же недостатки.

### ***Катализаторы амфотерного типа***

Другая группа более современных катализаторов – это катализаторы амфотерного типа. К ним относятся органические соединения металлов переменной валентности: тетраалкилтитанаты, цирконаты, элоксикарбоксилаты олова, гафния, полимерные конденсированные полититанаты, алкилтитанаты с ванадатами, комплексы алкилтитанатов и станнатов, алкилтитанаты и карбоксилаты цинка, карбоксилаты олова с алкилсульфокислотами.

Недостатками катализаторов амфотерного типа является необходимость применения большего избытка спиртов по сравнению с катализаторами кислотного типа и проведение реакции при повышенной температуре (180-200°С вместо 130-140°С). Это увеличивает энергетические расходы и уменьшает производительность стадии этерификации, однако в целом, с учетом стадий обработки эфира-сырца и выделения готового пластификатора, весь процесс получается энергетически выгодным.

Достоинствами таких катализаторов являются высокая степень превращения карбоновой кислоты в сложный эфир, простота удаления катализатора путем высаждения из реакционной массы щелочным агентом, отсутствие побочных реакций с образованием олефинов и простых эфиров.



Эти катализаторы являются нейтральными соединениями, поэтому упрощается очистка сложного эфира — исключаются стадии нейтрализации и водных промывок, практически отсутствуют сточные воды. Благодаря таким достоинствам органические соединения элементов переменной валентности, особенно тетраалкилтитанаты, несмотря на меньшую их активность по сравнению с алкилсульфо-кислотами, широко применяются в промышленном синтезе пластификаторов.

Наибольший интерес для промышленного производства сложноэфирных пластификаторов по техническим и экономическим соображениям представляют катализаторы, включающие титанорганические соединения: они доступны, используются в очень малых количествах, обеспечивают высокую степень превращения карбоновой кислоты в сложный эфир, легко удаляются из реакционной массы путем высаживания на сорбенте.

#### *Другие катализаторы*

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 твёрдые суперкислоты. Их получают нанесением сульфат-анионов на доступные оксиды металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.), не обладающие сильно выраженными кислотными или основными свойствами. Кислотность полученных систем настолько высока, что превосходит 100%-ю серную кислоту. Применение в качестве катализаторов этерификации для получения сложноэфирных пластификаторов твёрдых суперкислот активно изучается.

В связи с развитием направления т.н. «зеленой» химии в последние годы большой интерес в качестве катализаторов различных органических процессов вызывают ионные жидкости. Ионные жидкости (ИЖ) – это органические соли с температурой плавления ниже  $100^\circ\text{C}$ , высоко полярные, состоящие, как

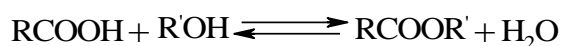
правило, из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Особенности строения (несимметричность, удаленность зарядов) препятствуют образованию кристаллических структур и обуславливают ионный характер жидкой фазы этих соединений. ИЖ нелетучи даже при повышенных температурах, термически устойчивы до 300-400°C, негорючие, невзрывоопасные, нетоксичные, способны растворять многие соединения. ИЖ могут использоваться и как катализаторы различных процессов, и как экологичные растворители. Основным недостатком ИЖ, сдерживающим их широкое промышленное применение, является относительно высокая стоимость.

Изучение 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..

## **7.2 Методы получения диэфирных пластификаторов**

### ***1. Этерификация карбоновых кислот гидроксилсодержащими соединениями***

Основной метод синтеза сложных эфиров заключается в этерификации карбоновых кислот спиртами:



Реакция протекает во времени и при нагревании вследствие слабой ионизации молекул спирта. Реакция этерификации является равновесной: между исходными и конечными продуктами устанавливается состояние динамического равновесия, характеризующееся равенством скоростей прямой и обратной реакции.

Увеличение выхода эфира достигается повышением концентрации кислоты или спирта, а также удалением эфира или воды по мере их

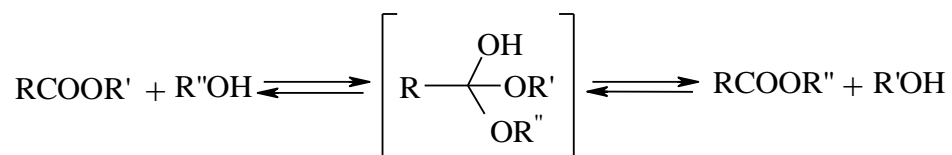
образования из зоны реакции. В промышленных условиях обычно удаляют воду путем ее азеотропной отгонки с инертным растворителем или избытком соответствующего спирта.

Скорость образования эфира в значительной степени зависит от строения карбоновой кислоты и спирта.

Этерификация является автокаталитическим процессом, т. е. сама карбоновая кислота служит катализатором. Однако в отсутствие катализатора часто не достигается необходимой глубины превращения исходных соединений. Кроме того, требуется применение растворителя, большой избыток соответствующего спирта и значительные энергетические затраты.

## ***2. Переэтерификация сложных эфиров гидроксилсодержащими соединениями***

Реакцию переэтерификации используют обычно при получении сложных эфиров, которые образуются из спиртов, трудно реагирующих с кислотами. На первом этапе кислота этерифицируется каким-либо легко реагирующим с ней (чаще низшим) спиртом, на втором этапе происходит взаимодействие образовавшегося эфира с высшим спиртом:



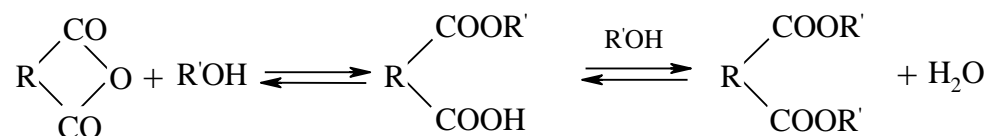
Ускорение реакции переэтерификации эфиров карбоновых кислот спиртами достигается применением тех же катализаторов, используемых для процесса этерификации.

## ***3. Взаимодействие ангидридов карбоновых кислот с гидроксилсодержащими соединениями***

Другим технически важным промышленным методом получения сложных эфиров является взаимодействие ангидридов кислот с

гидроксилсодержащими соединениями. Чаще всего этот способ применяется для получения сложных эфиров карбоновых кислот и мало реакционноспособных спиртов.

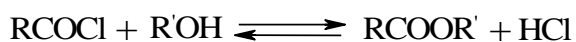
Реакция протекает через промежуточную стадию образования моноэфира:



Этот метод применяется для промышленного получения *o*-фталатов, тримеллитатов и пиромеллитатов.

#### ***4. Взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот с гидроксилсодержащими соединениями***

Следующим методом получения сложных эфиров, применяемых в качестве пластификаторов, является взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами. Реакция протекает с выделением хлористого водорода, что значительно осложняет технологический процесс:



Выделение HCl требует использования коррозионностойкой аппаратуры, а также применения довольно сложной системы улавливания этого газообразного соединения. Кроме того, возникает проблема утилизации образовавшегося хлористого водорода (обычно в виде разбавленной соляной кислоты). В результате из-за трудностей данный метод практически не используется для производства крупнотоннажных диэфирных пластификаторов.

### 7.3 Основные технологические стадии получения сложноэфирных пластификаторов. Конструкции реакторов

Процесс получения пластификаторов состоит из следующих стадий:

- 1) подготовка исходного сырья,
- 2) синтез эфира,
- 3) нейтрализация кислых компонентов,
- 4) промывка,
- 5) отгонка летучих веществ,
- 6) осветление,
- 7) фильтрация,
- 8) ректификация оборотных спиртов,
- 9) ректификация и упаривание сточных вод.

В зависимости от выбранной технологической схемы последовательность операций может изменяться, а некоторые стадии вообще исключаться из процесса.

Например, при синтезе диэфирных пластификаторов на амфотерных катализаторах исключены стадии промывки эфира-сырца и ректификации оборотного спирта, а при получении полиэфирных пластификаторов полиперэтерификацией отсутствуют стадии нейтрализации и промывки.

#### 7.3.1 Синтез сложного эфира

Синтез пластификаторов может осуществляться *по периодической или непрерывной схеме*.

Наибольшее распространение получил периодический способ, по которому вырабатывается практически весь марочный ассортимент пластификаторов.

По непрерывному способу получают фталаты, главным образом, ди(2-этилгексил)фталат и смешанные диалкилфталаты, в отдельных случаях – дибутилфталат, а также фосфорсодержащие пластификаторы.

### ***Достоинства периодического процесса:***

- возможность быстрого перевода на новую рецептуру,
- возможность получать широкий ассортимент пластификаторов,
- низкие капиталовложения.

Периодические установки часто применяют для отработки новых процессов, которые впоследствии заменяют реакторами непрерывного действия.

### ***Достоинства непрерывного процесса:***

- позволяет стабилизировать качество эфира,
- снизить потери сырья и расходные нормы,
- сократить число обслуживающего персонала,
- повысить эффективность использования объема аппаратов,
- автоматизировать процесс и значительно улучшить условия труда.

### ***Недостатки непрерывных производств:***

- потеря движущей силы процесса по сравнению с периодическим (достижение одинаковой степени превращения в непрерывном процессе требует больше времени, чем в периодическом);
- установки сложнее и дороже периодических, требуют оснащения большим числом приборов контроля и автоматического регулирования;
- высокие капиталовложения, большая материалоемкость.

Повышенные капитальные затраты окупаются быстрее при более высокой производительности. Поэтому непрерывные процессы целесообразно применять только в крупнотоннажных производствах (15 000-50 000 т/год и более).

КПД аппаратов непрерывного действия может быть существенно повышен за счет секционирования зоны реакции:

- последовательно соединенных аппаратов с мешалками,
- колонны, разделенной на ряд секций,
- горизонтального реактора с внутренними перегородками.

Число реакторов в каскаде обычно составляет 4-6, а число секций в колонных аппаратах не превышает 10-12.

В настоящее время в промышленном масштабе реализованы *три технологические схемы получения диэфирных пластификаторов:*

- 1) с применением кислых катализаторов,
- 2) с применением амфотерных катализаторов,
- 3) в отсутствие катализатора.

Каждая из технологических схем характеризуется специфическим аппаратным оформлением, различными режимами (температурой и давлением), различной последовательностью и числом операций очистки.

Качество целевого продукта и расходные нормы на сырье по всем трем способам примерно одинаковы. Низкое качество сырья в значительно большей степени влияет на качество получаемого пластификатора при использовании кислых катализаторов.

При выборе той или иной технологии нового производства решающую роль играют:

- параметры и стоимость пара или органического теплоносителя на данном предприятии;
- наличие производственной площади;
- объем сточных вод, подвергаемых очистке;
- возможность очистки оборотных спиртов;
- доступность и стоимость катализатора;
- качество применяемого сырья.

***1) Синтез пластификаторов в присутствии кислых катализаторов***

Процесс этерификации проводят при температуре 130-140°C.

### **Достоинства:**

- протекает с высокой скоростью,
- небольшие энергетические затраты,
- низкая стоимость катализатора.

### **Недостатки:**

- кислые катализаторы катализируют дегидратацию спиртов с образованием непредельных соединений, олефинов и других примесей;
- обратные спирты перед возвращением в процесс приходится подвергать ректификации, при этом теряется часть спирта;
- требуется большое количество промывной воды для отмывки пластификатора от солей, образующихся при нейтрализации кислого катализатора, и непрореагировавшего моноэфира;
- потери спирта с промывными водами (для возвращения спирта в процесс сточные воды упаривают);
- включение стадий промывки эфира, ректификации спирта и упаривания сточных вод усложняет процесс, повышает его металлоемкость.

Окисляющее действие кислых катализаторов больше проявляется в начале процесса при контакте с исходной кислотой или ангидридом, поэтому катализатор вводят после образования моноэфира, что улучшает качество продукта и снижает дегидратацию спирта.

## **2) Синтез пластификаторов без катализатора**

### **Достоинства:**

- отсутствует побочная дегидратация спирта, что позволяет многократно использовать спирты без специальной очистки;



– продукт высокого качества в отдельных случаях получается даже без применения сорбентов для осветления.

***Недостатки:***

– высокая температура **200°C** и давление **600-700 кПа**, необходимость использовать пар высокого давления или органический высокотемпературный теплоноситель;

– низкая скорость реакции, степень превращения 95-97%;

– необходимость обработки серной кислотой солей, образующихся при нейтрализации, для выделения моноэфира, который рециклизируют;

– необходимость тщательной промывки моноэфира во избежание попадания серной кислоты в реакционную зону вместе с моноэфиром, что, учитывая высокую температуру, может привести к ухудшению цвета целевого продукта и качества оборотных спиртов.

**3) Синтез пластификаторов в присутствии амфотерных катализаторов**

***Достоинства:***

– высокая скорость процесса и степень превращения 99,5%;

– возможность отсутствия стадии нейтрализации;

– повышение эффективности использования реакционного оборудования;

– отсутствие необходимости в рецикле непрореагировавшего моноэфира;

– реакцию дегидратации протекает без катализатора, спирты можно многократно использовать.

***Недостатки:***

– для выделения амфотерных катализаторов (гидроокись алюминия) приходится осуществлять промежуточную фильтрацию реакционной массы;

– в случае применения соединений титана включать стадию их разложения до гидроксида титана, который может выпадать в осадок в гелеобразной или коллоидной форме, что затрудняет фильтрование.

Синтез без катализатора и в присутствии амфотерных катализаторов принципиально не отличается от синтеза на кислых катализаторах и может проводиться на том же оборудовании. Однако температуру повышают до 170-250°C, т.к. при более низкой температуре амфотерные катализаторы не активны. Избыток используемого спирта возрастает примерно в 2 раза, чем при кислотной технологии.

При использовании тетрабутоксититанана на первых стадиях синтеза реакционная вода и вода, содержащаяся в сырье, в значительной степени гидролизует катализатор, снижая его активность. Поэтому процесс рекомендуется проводить в две стадии: вначале до глубины превращения моноэфира 0,6-0,7 без катализатора, а затем - в присутствии титансодержащего катализатора.

### **7.3.2 Конструкции реакторов для синтеза пластификаторов**

Конструкция реактора выбирается в зависимости от способа проведения процесса.

В периодических производствах используют простейшие аппараты емкостного типа с мешалками, оснащенные устройствами для подогрева и охлаждения. Подогрев осуществляют с помощью выносных теплообменников, змеевиков или рубашки. Если при периодическом производстве в одном аппарате осуществляют несколько операций, протекающих при сильно различающихся температурах, то предусматриваются два независимых подогревающих устройства. Так, при синтезе используют выносные теплообменники и пар высокого давления, а при нейтрализации — змеевики и пар низкого давления. Охлаждение реакционной смеси осуществляют холодной водой с помощью рубашки.

При переходе к непрерывному производству конструкция реакторов значительно усложняется. Процессы этерификации даже при отсутствии мешалок протекают со значительным перемешиванием, вызываемым выкипанием реакционной воды и избыточного спирта. При этом наблюдается частичный проскок сырья через реактор, смешение в нем продуктов реакции с исходным сырьем и, как следствие, снижение к.п.д. по сравнению с аппаратами периодического действия. Для повышения к.п.д. аппаратов непрерывного действия предложено проводить процесс при большой линейной скорости перемещения реакционной смеси в зоне реакции, для чего используются различные формы секционирования.

Применение секционированных аппаратов позволяет проводить процесс в нескольких изолированных друг от друга реакционных зонах. Перемешивание осуществляется лишь внутри каждой зоны, а между ними жидкость движется только в одном направлении. Это дает возможность увеличить движущую силу процесса. Разделение реакционного объема на несколько зон с независимым регулированием параметров процесса позволяет каждую стадию проводить в оптимальных условиях, варьируя температуру, давление, а также соотношение реагентов и концентрацию катализатора, которые можно вводить в любую зону.

Используются три схемы секционирования:

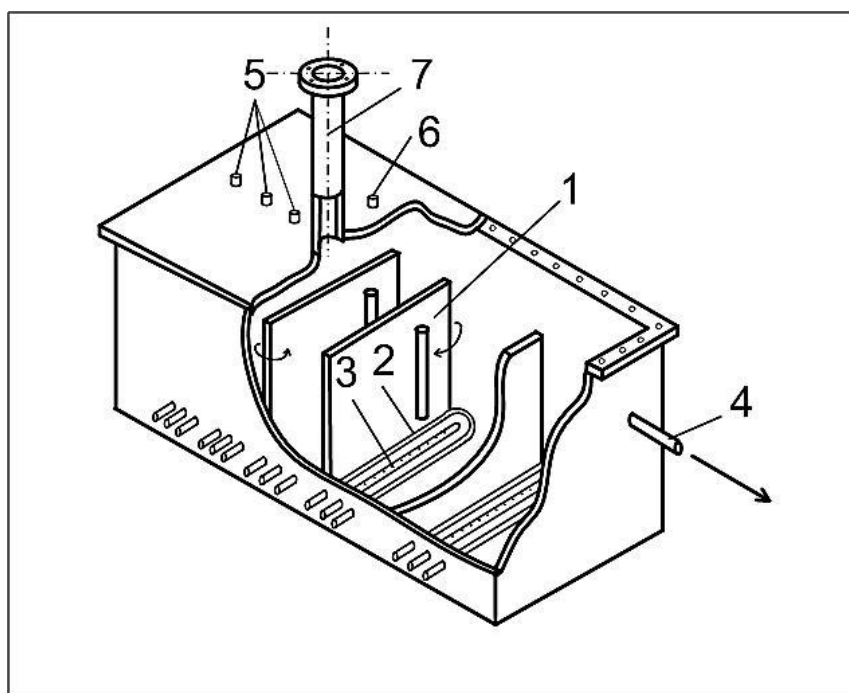
- каскад реакторов,
- секционированные горизонтальные аппараты,
- тарельчатые колонны.

***В каскаде реакторов*** секционирование зоны реакции осуществляется за счет последовательного подключения нескольких кубовых аппаратов с мешалками, снабженных паровыми рубашками.

***Секционированные аппараты*** работают по тому же принципу, что и каскад реакторов.

### ***Горизонтальный реактор прямоугольного сечения***

Реактор разделен перегородками на камеры (рис. 19), в каждой из которых имеется змеевик **2** для обогрева и перфорированные трубки **3** для подачи увлекающего агента или спирта. Перегородки срезаны с противоположных сторон, что обеспечивает синусоидальное движение жидкости вдоль реактора. Эфир-сырец выходит из реактора через сливное отверстие **4**. В центральной части аппарата предусмотрен патрубок **7** для отвода паровой фазы.



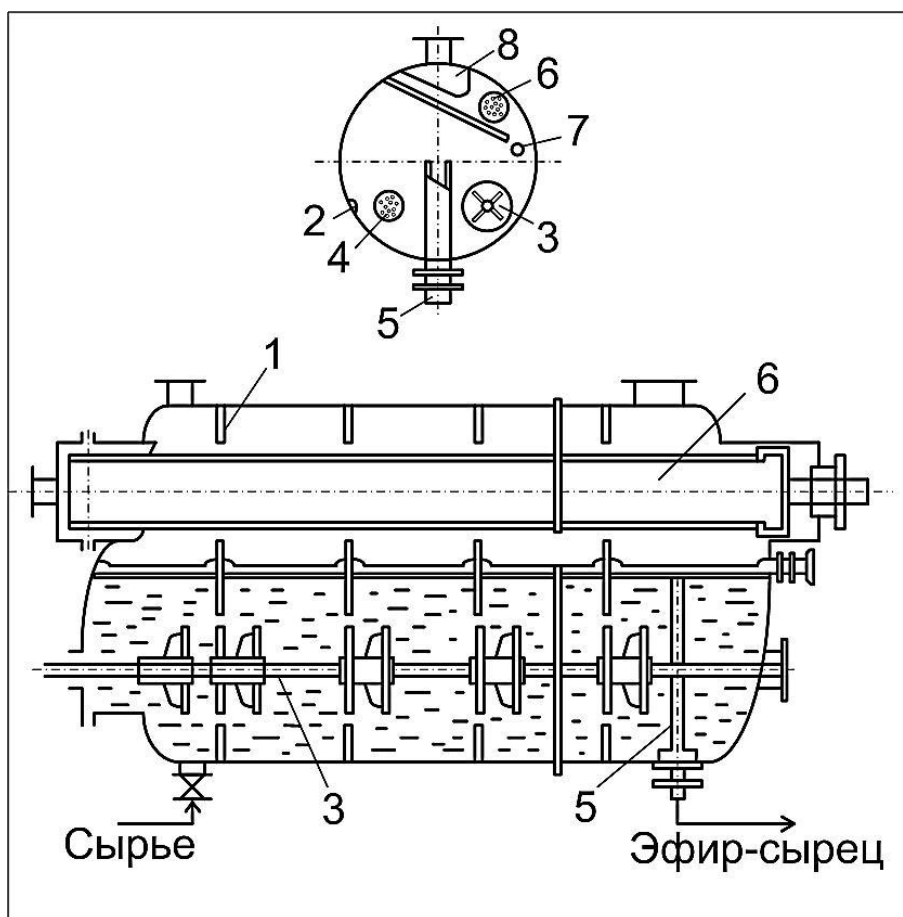
**Рисунок 19 – Горизонтальный реактор прямоугольного сечения**

1 – перегородки; 2 – змеевик для подачи греющего пара; 3 – перфорированная трубка для ввода увлекающего агента или спирта; 4 – сливное отверстие; 5 – карманы для установки термомпар; 6 – штуцер для подключения датчика давления; 7 – патрубок для отвода паровой фазы

**Секционированный реактор фирмы «Викерс Зиммер AG» (ФРГ) (рис. 20)**

Реактор разделен теплоизолированными перегородками, в которых ниже уровня жидкости имеются переточные отверстия **2**. Отверстия в соседних перегородках расположены диаметрально противоположно. В нижней части

горизонтальный вал с лопастными мешалками **3**, трубчатый подогреватель **4**, устройство переливного типа **5** для регулирования уровня жидкости в аппарате. В паровом пространстве расположен трубчатый конденсатор частичной конденсации **6**, под которым выше уровня жидкости укреплен желоб **7** для вывода сконденсированной жидкости. Для соединения паровых пространств отдельных секций в верхней части перегородок имеются отверстия **8**.



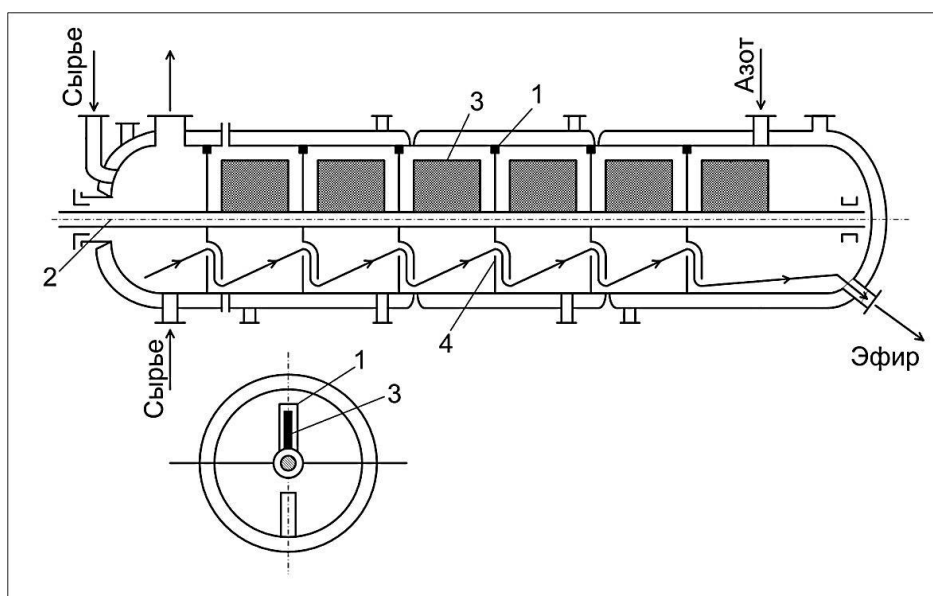
**Рисунок 20 – Секционированный реактор фирмы «Викерс Зиммер АГ» (ФРГ):**  
 1 – перегородки; 2 – переточные отверстия; 3 – лопастные мешалки; 4 – трубчатый подогреватель; 5 – сливное устройство; 6 – трубчатый конденсатор; 7 – желоб для отвода конденсата; 8 – отверстия для соединения паровых пространств различных секций

***Реактор Фирмы «Фарбверке Хехст АГ» (рис. 21)***

Реактор разделён сплошными перегородками **1**, в которых предусмотрены узкие щели для прохода вала **2** и перфорированных лопастей **3**

мешалки при монтаже, а также фасонные отверстия **4** для перетока сырья из секции в секцию.

В процессе этерификации через паровое пространство аппарата противотоком к реакционной смеси пропускают азот, который предотвращает попадание паров с более высокой концентрацией летучих из предыдущих секций в последующие и понижает парциальное давление паровой фазы над жидкостью, облегчая отгонку летучих. Использование мешалки с перфорированными, лопастями приводит к разбрызгиванию реакционной массы в паровом пространстве и также способствует интенсификации отгонки реакционной воды.



**Рисунок 21 – Реактор фирмы «Фарбверке Хехст AG»:**

1 – сплошные перегородки, 2 – вал мешалки, 3 - перфорированные лопасти, 4 – отверстия для перетока сырья из секции в секцию

В качестве реакторов непрерывного действия используют также **вертикальные колонные аппараты различных типов**: колпачковые, насадочные, а также со специальной конструкцией тарелок. Процесс этерификации осуществляется по принципу прямотока или противотока.

При противотоке реагент с более низкой температурой кипения (обычно спирт) испаряется и вводится в нижнюю часть колонны. Его пары, поднимаясь вверх по колонне, реагируют с кислотой, моноэфиром или соединением

фосфора, образуя соответствующий эфир. Газообразные побочные продукты реакции (вода, низший спирт, хлористый водород) выводятся вместе с парами спирта сверху колонны. Температура в реакторе поддерживается выше температуры кипения спирта. Для облегчения испарения спирта через колонну можно пропускать с небольшой скоростью инертный газ.

Противоточные процессы разработаны для получения фосфорсодержащих пластификаторов, сложных эфиров дикарбоновых кислот и спиртов, не образующих азеотропной смеси с водой, в первую очередь с метанолом.

Подача реагентов противотоком при получении пластификаторов кинетически неэффективна, так как поднимаясь вверх по колонне пары постепенно обогащаются продуктом реакции, который конденсируется в верхних секциях. Это приводит к смещению равновесия реакции влево, снижению температуры, а значит и скорости реакции.

Поэтому чаще эфиризаторы колонного типа работают по принципу прямотока. В таких аппаратах высота жидкости на тарелке выбирается выше, чем в обычных колпачковых колоннах, и в каждой зоне предусматриваются нагревательные элементы. Это позволяет понизить число секций до 8-10, упростить конструкцию и регулировать тепловой режим. Обычно температура в секциях по ходу сырья повышается на 20-50°C.

Такие колонны позволяют комбинировать подачу реагентов прямотоком и противотоком.

Так, при получении дибутилфталата в верхнюю часть колонны вводят фталевый ангидрид и бутанол в стехиометрическом соотношении, а избыток бутанола в виде пара пропускают противотоком к реакционной смеси.

При получении ди(2-диэтилгексил)фталата противотоком к реакционной массе подают увлекающий агент, например бензол.

Для проведения переэтерификации используют реакторы колонного типа более сложной конструкции, где реакционная масса в пределах каждой тарелки движется по синусоидальному каналу сложной формы. Такая

конструкция тарелки позволяет предотвратить прямой проскок реакционной массы от входного отверстия к выходному.

### 7.3.3 Нейтрализация и промывка

Полученный эфир-сырец может содержать в небольших количествах непрореагировавшую кислоту или ангидрид, кислый эфир и кислый катализатор, для нейтрализации которых эфир обрабатывают водным раствором нейтрализующего агента, обычно щелочью или содой, а также промывают водой для удаления солей и остатков нейтрализующего агента.

В качестве кислых катализаторов этерификации в промышленности применяется серная кислота, бензолсульфокислота и *n*-толуолсульфокислота. Серная кислота легко взаимодействует со спиртом с образованием моноалкилсерной кислоты, поэтому при нейтрализации некоторое количество спирта теряется в виде соли алкилсульфата.

Для регенерации спирта рекомендуется перед нейтрализацией обрабатывать эфир водой при 80-150°C и давлении до 1010 кПа. В этих условиях кислый алкилсульфат гидролизуетсся с образованием спирта и серной кислоты. Водную фазу, содержащую до 90% регенерированной серной кислоты, нейтрализуют обычным способом или возвращают в процесс в качестве катализатора.

Нейтрализация в растворе является гетерогенным жидкофазным процессом, поскольку пластификаторы практически не растворимы в воде, и протекает без катализатора при комнатной температуре практически в момент смешения кислого компонента и нейтрализующего агента. Скорость нейтрализации определяется не химическими, а физическими процессами: скоростью диффузии щелочного и кислого агентов к границе раздела фаз и степенью диспергирования дискретной фазы, которой может быть как эфирная, так и водная фазы в зависимости от условий.

В периодических производствах нейтрализацию и промывку проводят при 60-90°C и атмосферном давлении в одном кубовом аппарате с мешалкой и



рубашкой для обогрева и охлаждения. Эфир-сырец и раствор щелочи или соды перемешивают, отделяют после отстаивания от водно-солевого слоя, дважды промывают водой из расчета 1 м<sup>3</sup> воды на 1 т готового продукта.

Для уменьшения количества загрязненных стоков рекомендуется для второй промывки использовать реакционную воду и конденсат острого пара со стадии отгонки летучих, для первой промывки — отработанную воду со второй промывки, а для приготовления раствора соды — отработанную воду с первой промывки.

Интенсивность перемешивания можно увеличить, барботируя через реакционную массу инертный газ или воздух.

Если перемешивание не обеспечивает необходимого диспергирования фаз, то применяют циркулирующую реакционной массы, которую отбирают через нижний штуцер аппарата (из зоны, обогащенной водной фазой) и циркуляционным насосом распыляют над зеркалом жидкости.

В непрерывных процессах для интенсификации процессов нейтрализации и промывки эфиров используют дополнительные приемы. Например, смешивают эфир и нейтрализующий агент или воду в трубопроводе перед подачей в нейтрализатор или промыватель, перемешивание в которых происходит за счет турбулентных пульсаций. Использовать этот метод можно только в условиях развитого турбулентного течения. Для улучшения перемешивания жидкостей в трубопровод помещают специальные вставки или винтовые насадки, образующие так называемый статический смеситель. Эффективное перемешивание обеспечивается также при перекачке гетерогенной системы центробежным насосом.

При отстаивании моноэфира после нейтрализации и промывки образуются три слоя: верхний эфирный, нижний водно-солевой и промежуточный эмульсионный слой. Последний собирается в отдельном аппарате и нагревается до 90-100°С для разрушения эмульсии.

Для предотвращения образования эмульсий используют следующие приемы:

- добавление в реакционную массу при нейтрализации аминокислот или их солей;
- обработка эфира гашеной известью, ассоциированной с небольшим количеством воды;
- проведение декантации эфира и воды под давлением при 120-200°C;
- введение в реакционную массу перед нейтрализацией сульфата натрия и натриевой соли кислого эфира в количестве 2,0 и 1,5% мас., соответственно.

Известно, что скорость гидролиза сложноэфирной связи в водном растворе щелочного агента с повышением температуры значительно возрастает, и зависит от концентрации щелочного агента. Поэтому нейтрализацию рекомендуется проводить в две стадии.

Сначала эфир-сырец смешивают с водным раствором щелочного агента при 60-80°C, при этом нейтрализация завершается на 70-80% и концентрация свободной щелочи в реакционной массе резко падает.

Образующуюся дисперсную систему нагревают до температуры кипения водного раствора щелочи, и нейтрализация завершается при непрерывной гетероазеотропной отгонке водно-спиртовой паровой смеси, которая конденсируется и охлаждается в холодильнике. Конденсат расслаивается во флорентийском сосуде на спирт и воду. Вода непрерывно возвращается в нейтрализатор, а спирт отделяется для последующего использования на стадии этерификации.

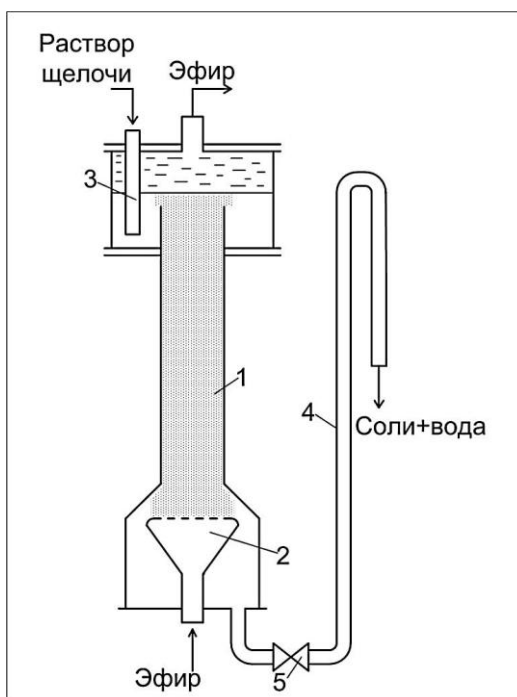
В процессе нейтрализации от эфира-сырца отгоняется до 50% избыточного спирта, что дает возможность сократить расход острого пара на последующей стадии отгонки летучих веществ. При проведении нейтрализации в режиме кипения с последующей отгонкой воды под вакуумом соли моноэфира выпадают из раствора в легкофильтруемой форме.

Предложено отделять эфир от водно-солевого слоя на центробежных сепарационных аппаратах. Считают, что, несмотря на высокую стоимость

аппарата, его использование позволяет значительно понизить стоимость пластификатора за счет уменьшения потерь эфира.

Для интенсификации процесса нейтрализации и уменьшения образования трудноразделимой эмульсии применяют капельную нейтрализацию и капельную промывку эфира.

Процесс проводят *в распылительной колонне* (рис. 22), представляющей собой полый цилиндр, в нижней части которого имеется распределитель (в нем диспергируется легкая фракция, в данном случае эфир).



**Рисунок 22 – Схема распылительной колонны**

1- корпус; 2- распределитель эфира; 3- труба для ввода раствора щелочи; 4- гидравлический затвор; 5- регулирующий вентиль

Капли эфира под действием разности плотностей движутся вверх через раствор щелочи, заполняющей центральную зону колонны, и нейтрализуются. К зоне нейтрализации сверху и снизу примыкают отстойные зоны. Из верхней части колонны отводится нейтральный эфир, а из нижней части — водно-солевой раствор. Уровень тяжелой жидкости в колонне устанавливается с помощью гидравлического затвора.

Применение этого метода позволяет отказаться от промывки эфира-сырца водой, однако при использовании распылительных колонн большого диаметра (около 1-2 м) противоток фаз в значительной степени нарушается, что обусловлено сравнительно невысокой скоростью перемещения сплошной фазы.

Процесс капельной нейтрализации можно значительно интенсифицировать путем применения пульсационных аппаратов, представляющих собой колонны, заполненные насадкой (кольца Рашига, ситчатые тарелки, тарелки с фасонными отверстиями и др.). Пульсация может накладываться на сплошную жидкую фазу или на пакет тарелок. В первом случае установка оборудуется пневматической системой с золотниково-распределительным механизмом для создания пульсаций, во второй — кривошипно-шатунным приводом пакета тарелок.

Поскольку в пульсационных колоннах с ситчатыми тарелками создается поперечная неравномерность распределения фаз и происходит продольное перемешивание, предпочтение отдается фасонным насадкам.

При проведении процессов в капельном режиме при вибропульсационном воздействии на систему создается высокая степень диспергирования дискретной фазы (размер капель обратно пропорционален интенсивности пульсации), улучшается распределение фаз по сечению и увеличивается время пребывания дискретной фазы в аппарате. В целом, по сравнению с капельными процессами в пустотелых распылительных колоннах, эффективность массообмена возрастает в 3-5 раз, а коэффициент теплопередачи увеличивается на 30-50%.

Технология капельной нейтрализации и промывки в режиме вибропульсационного воздействия дает возможность сократить количество промывной воды до 100-400 кг/т, т. е. проводить промывку только реакционной водой и конденсатом острого пара со стадии отгонки летучих; позволяет осуществить нейтрализацию и промывку в одном аппарате. В этом

случае в верхнюю часть колонны поступает промывная вода, в среднюю часть колонны — водный раствор щелочного агента, а в нижнюю — кислый эфир.

Различные режимы вибропульсационного воздействия по высоте колонны создаются либо за счет изменения частоты и амплитуды колебаний насадки по зонам, либо за счет изменения конструкции тарелок. В первом случае для отдельных элементов насадки предусматриваются индивидуальные приводы. Конструктивно задача решается, например, выполнением насадки верхней зоны с полым штоком, через который проходит шток насадки нижней зоны.

Для более полного удаления следов щелочи из пластификатора кроме промывания водой можно дополнительно обработать диоксидом углерода. Эту операцию рекомендуется проводить непрерывным способом при противотоке пластификатора и газа.

Для извлечения серосодержащих примесей применяется обработка эфиров безводным аммиаком при температуре выше 140°C.

Применение амфотерных катализаторов позволяет проводить процесс до кислотного числа эфира менее 0,1 мг КОН/г и, тем самым, вообще исключить стадию нейтрализации. Однако по экономическим соображениям для снижения продолжительности процесса синтез обычно завершают при кислотном числе 0,2-0,5 мг КОН/г и затем эфир-сырец нейтрализуют.

Для отделения титанового катализатора, например тетрабутоксититана, от целевого продукта его гидролизуют водой или водным раствором соды и образующийся осадок отфильтровывают.

При непрерывном производстве пластификаторов на алкилтитановом катализаторе эфир-сырец после отгонки летучих острым перегретым паром, нейтрализации и разложения катализатора водным раствором соды обрабатывают сорбентами, которые для удобства дозирования вводят в виде суспензии в целевом продукте. Такая технологическая схема имеет ряд недостатков:

- сложность аппаратного оформления из-за необходимости приготовления и дозирования отдельно содового раствора и суспензии;
- снижение эффективного объема реактора и увеличение потерь сырья при очистке из-за рецикла части целевого продукта;
- значительное количество загрязненных стоков (35-50 кг/т продукта).

Для устранения этих недостатков предложен метод очистки, при котором нейтрализация, разложение катализатора и обработка сорбентами осуществляются одновременно.

Для уменьшения расхода воды и количества сточных вод нейтрализацию целесообразно проводить при атмосферном давлении в две стадии. Кислый эфир-сырец и суспензию сорбентов в водном растворе щелочного агента непрерывно подают в нейтрализатор 1 (80-98 °С), откуда реакционная смесь с постоянного уровня также непрерывно перетекает в нейтрализатор 2 (100-105°С) и далее направляется на стадию подсушки. За счет более высокой температуры из нейтрализатора 2 отгоняется часть воды, которую после конденсации направляют в нейтрализатор 1. Такой прием позволяет создать циркуляцию части воды по замкнутому контуру. В результате повышается ее концентрация на первой стадии очистки, что способствует разложению катализатора в условиях, благоприятных для последующей фильтрации. Общую подачу воды на стадию нейтрализации можно понизить примерно на 50%.

#### **7.3.4 Очистка**

В зависимости от технологии получения эфиры содержат от 5 до 20% (масс.) летучих примесей. К ним относятся:

- избыточные реагенты (алифатические спирты, фенолы, крезолы),
- увлекающие агенты (бензол, толуол, циклогексан и др.),
- следы реакционной воды или хлористого водорода,

- низкомолекулярные побочные продукты реакции.

Для их удаления разработаны различные технологические приемы:

- прямая отгонка при атмосферном давлении, под вакуумом или в присутствии увлекающих агентов (инертного газа, органического растворителя, острого перегретого водяного пара),
- фракционная перегонка,
- ректификация.

Основным методом удаления летучих примесей является прямая отгонка. Процесс выпаривания проводят при атмосферном давлении или под вакуумом. Низкокипящие органические растворители, а также избыточные метанол и этанол легко отгоняются при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 130-140°C. Спирты C<sub>4</sub> и выше отгоняют только под вакуумом.

Введение в реакционную смесь увлекающего агента (носителя) способствует понижению температуры отгонки. Если отгоняемый компонент плохо растворим в воде, то в качестве увлекающего агента используют острый перегретый водяной пар. Такой способ отгонки летучих широко применяется при получении диэфирных пластификаторов, триалкил- и алкиларилфосфатов и полиэфирных пластификаторов методом конденсационной теломеризации.

Установка периодического действия для отгонки летучих с острым перегретым паром состоит из кубового аппарата с рубашкой для обогрева и барботера для подачи острого пара, которым чаще всего служит спиральная перфорированная трубка. Поскольку давление пара по длине барботера уменьшается, то для его равномерного распределения по сечению отгонного аппарата отверстия в барботере выполняются переменного диаметра, который постепенно увеличивается по мере удаления от входного отверстия.

При подаче острого перегретого водяного пара в нижнюю часть выносного теплообменника достигается эффективное смешение пара и эфира-сырца при развитом турбулентном режиме течения в сравнительно узком

сечении теплообменника, а также повышение температуры в теплообменнике (на 20-30°C) по сравнению с отгонным аппаратом.

Эффективное удаление летучих примесей из пластификаторов острым паром обеспечивается в отгонных колпачковых тарельчатых колоннах непрерывного действия, в нижнюю часть которых подается пар, а в верхнюю — обрабатываемый продукт. Преимуществом такого процесса является многократное использование одной и той же порции пара, поднимающегося по колонне, на последовательных тарелках, каждый раз отпаривая дополнительную порцию летучих примесей из стекающего противотоком пластификатора. В настоящее время отгонными тарельчатыми колоннами оборудованы почти все действующие агрегаты непрерывного действия для синтеза диэфирных пластификаторов.

Для сокращения расхода острого пара фирмой «Меле-Безонс» (Франция) разработан способ непрерывной отгонки летучих соединений от пластификаторов на нескольких последовательно расположенных колоннах при постепенном понижении давления от атмосферного или избыточного в первой колонне до остаточного 1,33-5,32 кПа в последней. Если паровую фазу с последней колонны, содержащую водяной пар с небольшим количеством летучих веществ, не конденсировать, а подавать в нижнюю часть предыдущей колонны вместе с порцией свежего острого пара, то достигается дополнительное снижение расхода острого пара и уменьшение потерь целевого продукта.

При отгонке летучих примесей от пластификаторов иногда вместо острого перегретого водяного пара применяют инертные газы (азот, диоксид углерода и др.), что позволяет значительно снизить температуру испарения разделяемой смеси. Вместе с тем присутствие инертного газа в парах, поднимающихся из куба, приводит к резкому уменьшению коэффициента теплоотдачи в конденсаторах-холодильниках, а, следовательно, к возрастанию необходимой поверхности теплообмена. Кроме того, конденсация парогазовых смесей зачастую сопровождается туманообразованием,



вызывающим заметный унос отгоняемого летучего компонента с отходящими газами. Отмеченные недостатки в значительной степени ограничивают промышленное применение инертных газов для отгонки летучих компонентов от пластификаторов.

По экономическим соображениям избыточный спирт и другие летучие компоненты выделяют из пластификатора в две стадии — вначале основное количество летучих отгоняют под вакуумом, а затем оставшийся спирт — с каким-нибудь увлекающим агентом. В присутствии амфотерных катализаторов или в отсутствие катализатора при проведении процесса при температуре около 200°C, основную массу избыточного спирта рекомендуется отгонять сразу по завершении синтеза мгновенным испарением. Экспериментально установлено, что при начальном содержании спирта в эфире-сырце около 20% (масс.) и температуре синтеза 180-210°C таким способом можно отогнать из системы до 75% избыточного спирта. Эффект достигается за счет резкого снижения давления с 54,5-47,9 до 5,4-2,7 кПа. При испарении спирта и следов воды происходит охлаждение эфира-сырца до 160-170°C, т. е. до температуры, при которой обычно отгоняют летучие вещества с острым паром. Поэтому отгонку летучих мгновенным испарением можно проводить без подвода тепла извне за счет подачи реакционной смеси через дросселирующий вентиль в испарительную камеру.

При синтезе на кислых катализаторах, учитывая возможность ухудшения цвета целевого продукта, нагрев реакционной смеси до температуры выше 130-140°C допускается только после нейтрализации кислого катализатора. Поэтому выпаривание избыточного спирта по завершении синтеза непосредственно из эфиризатора целесообразно только в случае получения пластификаторов из спиртов с числом углеродных атомов не более четырех. Другие спирты отгоняют от эфира после нейтрализации и промывки.

В периодическом производстве, например ди(2-этилгексил)фталата, реакционную смесь нагревают до 160-170°C, постепенно углубляя вакуум.

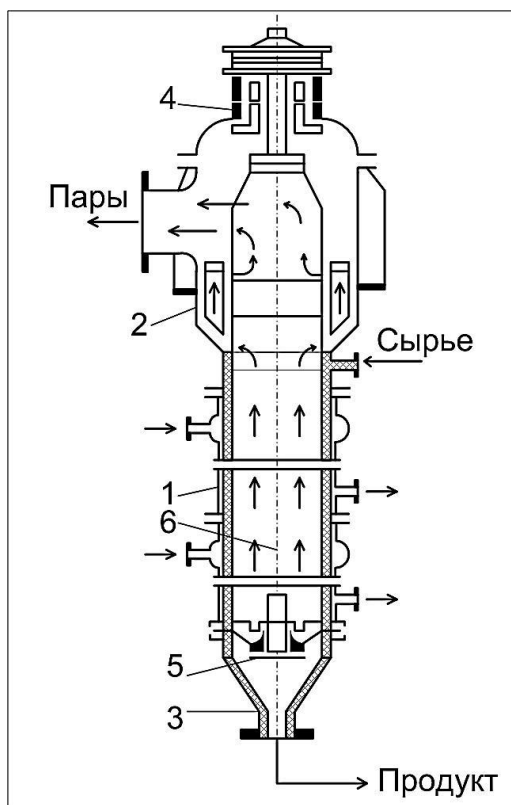
При этом от эфира-сырца отгоняется часть избыточного спирта. После прекращения его выделения через реакционную массу барботируют острый перегретый пар.

В непрерывных производствах рекомендуется применять двухстадийную отгонку летучих веществ с использованием на первой стадии мгновенного испарения. Однако, в отличие от процессов на амфотерных катализаторах и без катализатора из-за слишком низкой температуры эфира-сырца, поступающего со стадии промывки (менее 100°C), в схему дополнительно включают подогреватель.

Поскольку одноатомные алифатические спирты с числом углеродных атомов более трех образуют с водой азеотропную смесь с температурой кипения ниже 100°C, то избыточный спирт можно отогнать от пластификатора азеотропной отгонкой водой. Стадию отгонки в этом случае обычно совмещают с нейтрализацией. Водный раствор щелочного агента добавляют в реакционную смесь при температуре более 100°C (т.е. пластификатор после завершения синтеза не охлаждают). Вода в данном случае является не только увлекающим агентом, но и теплоагентом смешения. За счет вскипания воды температура реакционной массы быстро понижается до температуры кипения соответствующей азеотропной смеси. В дальнейшем азеотропная отгонка спирта проводится с подводом тепла извне. Для поддержания концентрации воды, необходимой для нейтрализации, выкипающую во время азеотропной отгонки воду рекомендуется после конденсации и отделения во флорентийском сосуде от спирта возвращать в нейтрализатор. По экономическим соображениям в процессе нейтрализации целесообразно отгонять до 50% избыточного спирта, а остальной спирт отгонять описанным выше способом с острым перегретым паром.

Для отгонки летучих веществ в производстве пластификаторов все чаще применяют два типа роторно-пленочных испарителей — с лопастным ротором, образующим зазор с теплообменной поверхностью, и с размазывающим ротором. Испаритель первого типа фирмы «Лува» показан на

рис. 23. Он имеет обогреваемый с помощью рубашки 1 вертикальный цилиндрический корпус 2, внутри которого вращается сварной пустотелый ротор 6 с четырьмя лопастями. Зазор между лопастями и стенкой аппарата составляет 0,4-1,5 мм. Для работы под вакуумом на валу ротора делается двойное торцевое уплотнение, что позволяет эксплуатировать аппарат при остаточном давлении до 0,1 кПа.



**Рисунок 23 – Схема роторно-пленочного испарителя фирмы «Лува»**

1- рубашка; 2-корпус; 3- штуцер для вывода готового продукта; 4,5- верхняя и нижняя опоры ротора; 6- ротор

Исходный продукт поступает в верхнюю часть аппарата и лопастями распределяется по теплообменной поверхности, образуя на ней жидкостную пленку. Окружная скорость вращения лопастей достигает 12 м/с. Внутренний диаметр изготавливаемых аппаратов — от 0,15 до 0,85 м, поверхность нагрева — от 0,5 до 16 м<sup>2</sup>.

Под действием силы тяжести пластификатор стекает вниз, выделяя летучие компоненты. Толщина пленки жидкости и скорость ее движения в

определенных пределах могут регулироваться изменением скорости вращения ротора. Образующийся пар проходит вдоль аппарата вверх, освобождается в каплеотбойнике от капель пластификатора и направляется на конденсацию; продукт отводится через штуцер в днище аппарата.

Производительность аппаратов типа «Лува» при отгонке легколетучих компонентов из органических жидкостей составляет 200-600 кг/(ч·м<sup>2</sup>), а при дистилляции органических жидкостей — 200-400 кг/(ч·м<sup>2</sup>). Температура в аппарате может регулироваться в пределах 10-300°С. Время пребывания в аппарате в зависимости от свойств перерабатываемого продукта и режима переработки колеблется от нескольких секунд до нескольких минут.

Одним из первых роторно-пленочных аппаратов с размазывающим ротором является испаритель типа «Самбэй» западногерманской фирмы «Сомесрейтер Мюллер Шуе». Принципиальное отличие этого аппарата от аппарата типа «Лува» состоит в применении ротора с шарнирно-закрепленными на валу лопастями. При вращении лопасти, прижимаясь к поверхности корпуса под действием центробежной силы, размазывают по ней жидкую пленку.

Эксплуатационные характеристики испарителей различной конструкции почти одинаковые. Однако аппараты с шарнирно-закрепленными лопастями непригодны для переработки осмоляющихся композиций, так как в этом случае шарниры покрываются смолой и лопасти теряют подвижность.

Роторно-пленочные испарители, несмотря на сложность конструкции и сравнительно высокую стоимость, успешно конкурируют с отгонными аппаратами других типов. Они могут применяться в производстве пластификаторов для отгонки фенолов, крезолов и т.п. от фосфорсодержащих пластификаторов, т.е. в тех случаях, когда применение острого пара для отгонки летучих веществ не допускается, а также для упаривания сточных вод. Как правило, роторно-пленочные испарители могут заменять традиционные отгонные колонны, работающие с острым перегретым паром, и позволяют получать целевой продукт с такой же температурой вспышки.

Однако обработка эфира острым перегретым водяным паром после отгонки летучих веществ на роторно-пленочном испарителе все же необходима для устранения специфического запаха. Поэтому целесообразно использовать на стадии отгонки летучих продуктов комбинацию этих аппаратов.

При получении триарилфосфатов избыточные фенолы или крезолы отгоняют от целевого продукта фракционной перегонкой, в ходе которой содержание низкокипящего компонента в кубовой жидкости уменьшается. Одновременно изменяется и состав дистиллята, который обедняется низкокипящим компонентом, поэтому отбирают несколько фракций дистиллята различного состава. Поскольку в отличие от ректификации перегонкой нельзя разделить смесь на чистые компоненты, то отбирают промежуточную фракцию, которую возвращают на повторную обработку.

Разработан ректификационный способ фракционирования триарилфосфата-сырца, в котором до 90% реакционной смеси испаряют при 220-320°C и остаточном давлении 0,25-1,33 кПа, причем высококипящие примеси и катализатор остаются в кубе. Пары направляют в среднюю часть ректификационной колонны. Из куба колонны отбирают целевой продукт, а сверху колонны — крезолы или фенолы. Температура и давление в нижней и в верхней части колонны равны 250-300°C, 0,5-1,33 кПа и 60-200°C, 0,25-0,5 кПа соответственно.

### **7.3.5 Осветление**

Под осветлением в широком смысле слова понимается комплекс мероприятий, направленных на улучшение цвета целевого продукта, который зависит от качества исходного сырья и катализатора, примененной технологии, ввода в процесс специальных стадий осветления.

Высокая чистота сырья является необходимым условием получения качественных пластификаторов. Наличие в нем цветообразующих примесей (в первую очередь нафтохинонов во фталевом ангидриде или непредельных соединений в спирте) приводит к настолько значительному ухудшению цвета,

что его не удастся восстановить никакими специальными приемами. Попытки очистить сырье перед вводом в процесс, например, дистилляцией жирных кислот в присутствии гипофосфористой кислоты или ее соли не носят радикального характера, так как окраска в готовом эфире появляется вновь. При использовании в качестве катализатора бензолсульфокислоты, содержащей большое количество цветообразующих примесей, эффективным способом улучшения цвета является очистка ее раствора в спирте активированным углем с последующей фильтрацией раствора перед вводом в процесс.

Наиболее сложные проблемы с улучшением цвета возникают при использовании в качестве катализатора этерификации минеральных кислот, особенно серной кислоты. Эта кислота катализирует дегидратацию спиртов с образованием непредельных соединений, олефинов и др., образует окрашенные побочные продукты реакции, взаимодействует с фталевым ангидридом, этерифицируется с образованием сульфозэфиров. Для снижения окисляющего действия целесообразно серную кислоту при вводе в процесс быстро диспергировать или применять ее в виде 50-65%-ного водного раствора.

Цвет целевого продукта может быть улучшен, если этерификацию проводить в присутствии небольших количеств сорбентов с большой поверхностью, например кизельгура или активированного угля.

Для уменьшения степени окрашивания предлагают использовать большой избыток спирта, снижать количество катализатора и температуру реакции; избегать длительного времени реакции даже за счет снижения конверсии; применять кислые катализаторы с меньшей окисляющей способностью (*n*-толуолсульфокислоту, бензолсульфокислоту, метанди- и метантрисульфоновые кислоты); использовать амфотерные катализаторы, прежде всего соединения титана, гидроксид алюминия, а также соединения переходных металлов на гидроксилсодержащем носителе; проводить реакцию в инертной атмосфере (азот, диоксид углерода); тщательно очищать

возвратные спирты ректификацией или фракционированием, удаляя первую фракцию (около 1 масс. %); при этерификации добавлять в смесь гипофосфористую кислоту, антиокислители, стабильные в условиях реакции (монофенолы, дифенолы, амины), органические соединения олова, имеющие связь C-Sn, соли металлов, например, CuCl, производные ненасыщенных дикарбоновых кислот, например диэтилмалеинат, амиды. Из перечисленных приемов практическое применение нашло, по-видимому, только проведение этерификации в присутствии более мягких катализаторов, с добавлением активированного угля и в атмосфере азота.

Для удаления цветообразующих примесей во время синтеза рекомендуется также одновременно с этерификацией проводить гидрирование в присутствии платины или палладия. В отличие от никеля и меди, эти катализаторы активны при атмосферном давлении, не дезактивируются сильными минеральными кислотами и эффективны при очень небольшом расходе водорода.

Вторая группа мероприятий предусматривает улучшение цветности эфира-сырца после завершения этерификации. С этой целью предлагается обесцвечивать реакционную массу перекисью водорода при нейтрализации или после нее, озонированным воздухом, озоном с последующей обработкой реакционной массы восстановителем.

При получении фосфорсодержащих пластификаторов для улучшения цвета предлагают обрабатывать эфир боргидридом щелочного металла, гипохлоритом натрия или водорастворимой солью нитрилтриуксусной кислоты. Примеси пространственно затрудненных фенолов, вызывающие окраску алкиларилфосфатов, удаляют, обрабатывая реакционную смесь  $PCl_5$ . При этом образуются алкиларилфосфаты, которые легко отмываются водой или щелочным водным раствором.

Эффективным средством улучшения цвета, широко применяемым в промышленности, является обработка сорбентами с последующей фильтрацией. Одновременно с улучшением цвета при этом, особенно в случае

применения отбеливающей земли, улучшаются и другие характеристики эфира, в первую очередь удельное объемное электрическое сопротивление. Сорбентами, как правило, служат активированный уголь и отбеливающая земля типа глины «гумбрин», расход каждого из сорбентов составляет до 0,5% от массы эфира. При синтезе пластификаторов в присутствии цинк-, титан- или цирконийсодержащих катализаторов обработка активированным углем помимо улучшения цвета позволяет также значительно облегчить фильтрацию целевого продукта.

### **7.3.6 Фильтрация**

Для осветления и улучшения удельного объемного электрического сопротивления готовые эфиры пропускают через сорбенты (отбеливающие глины, активированный уголь и др.) и далее фильтруют.

На этой стадии удаляют: сорбенты, остатки щелочного агента и солей, твердые амфотерные катализаторы, жидкие амфотерные катализаторы, предварительно переведенные в нерастворимую форму гидролизом, твердые примеси, внесенные в реакционную массу с исходным сырьем.

Фильтрацию суспензии чаще всего осуществляют на рамных фильтр-прессах, состоящих из ряда чередующихся рам и фильтровальных плит с вертикальными желобками для отвода фильтрата.

Схема работы фильтр-пресса показана на рис. 24.

Суспензия под давлением через специальный распределительный канал вводится в фильтровальные плиты, проходит, освобождаясь от осадка, через фильтровальную ткань и через отводные каналы по желобкам стекает в поддон. Осадок на фильтрующих поверхностях периодически продувают горячим азотом для извлечения пластификатора, после чего фильтры разбирают, освобождают от осадка и чистят. Осадок может быть использован в качестве пластифицирующего наполнителя при получении неответственных кабельных пластикаторов, нижнего слоя двухслойного линолеума, черных облицовочных плиток и т. д.).



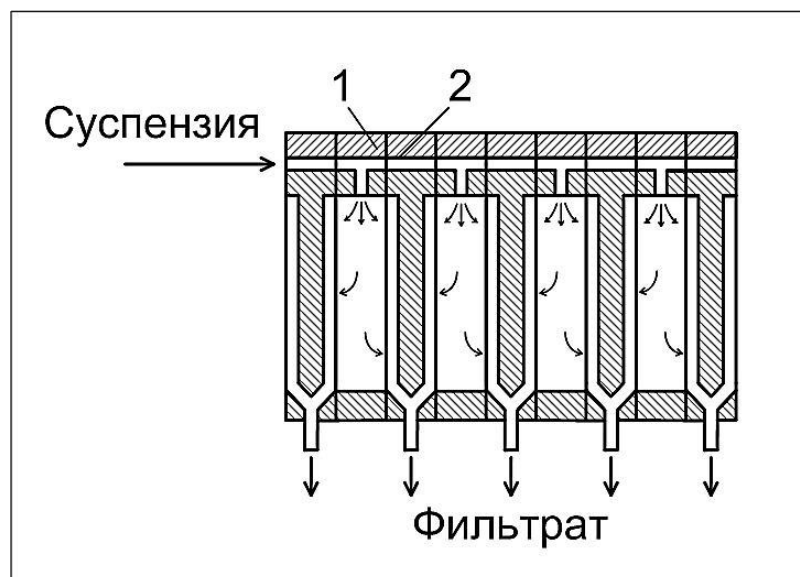


Рисунок 24 – Схема работы фильтр-пресса: 1-рама; 2-плита

***Достоинства фильтр-прессов:***

- просты по конструкции;
- надежны в эксплуатации;
- обладают большой поверхностью фильтрации на единицу занимаемой площади;
- характеризуются значительной движущей силой процесса фильтрования (можно создать большой перепад давления на фильтрующем элементе);
- отдельные плиты могут отключаться без остановки пресса (что требуется, например, при разрыве фильтровальной перегородки).

***Основные недостатки:***

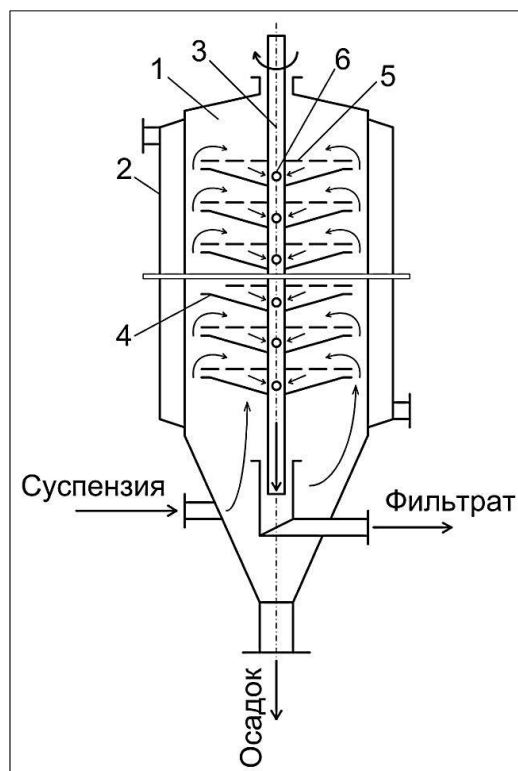
- трудоемкое ручное обслуживание,
- быстрый износ фильтровальной ткани и неполная промывка осадка.

В последнее время рамные фильтры заменяют дисковыми. Они занимают мало места, при обслуживании почти не требуют ручного труда, а процесс фильтрации легко автоматизируется. Очистка фильтра от осадка

проста и может производиться значительно быстрее, чем на рамных фильтр-прессах.

В зависимости от конструкции дискового фильтра удаление осадка осуществляют ножевым устройством или центробежным способом.

Устройство фильтра показано на рис. 25. Он состоит из вертикального корпуса с паровой рубашкой для обогрева, внутри которого укреплен полый вал с коническими дисками, покрытыми фильтрующей сеткой из нержавеющей стали. Пространство между диском и сетками через отверстия связано с внутренним пространством полого вала. Суспензия под давлением вводится в корпус фильтра и проходит, освобождаясь от осадка, через фильтрующую поверхность дисков, полученный фильтрат отводится из аппарата через полый центральный вал.



**Рисунок 25 – Схема дискового фильтра**

1-корпус; 2-паровая рубашка; 3-полый вал; 4-конические диски; 5-фильтрующая сетка; 6-отверстия для отвода фильтрата

После завершения цикла фильтрования, опорожнения фильтра и продувки осадка вал с дисками приводится во вращение, за счет

центробежных сил осадок сбрасывается с фильтрующей поверхности, собирается в нижней конической части аппарата и через разгрузочный люк выгружается в приемники.

В непрерывных производствах используют два или несколько фильтров, работающих в сменно-циклическом режиме. Фильтрацию осуществляют при постоянной подаче, соответствующей производительности агрегата, и постепенно повышающемся давлении. По достижении критического давления начинается фильтрация на втором фильтре, в то время как первый фильтр очищается от осадка, переснаряжается (если используют рамный фильтр-пресс) и на фильтровальные диски намывается слой сорбента для получения чистого целевого продукта. Во время последней операции целевой продукт с резервного фильтра рециклизируют в приемник суспензии. Использование блока дисковых фильтров позволяет полностью автоматизировать процесс фильтрации.

#### **7.4 Технология получения дибутилфталата (ДБФ) на кислом катализаторе периодическим способом**

При периодическом способе производства все основные стадии получения эфиров можно осуществить в одном аппарате. Однако такой способ ведения процесса экономически нецелесообразен. Поэтому на действующих производствах для повышения эффективности отдельные стадии проводят в разных аппаратах.

##### Основные стадии получения ДБФ:

- подготовка сырья,
- этерификация фталевого ангидрида бутанолом в присутствии серной кислоты,
- отгонка основного количества избыточного бутанола,
- нейтрализация дибутилфталата-сырца,
- отгонка остатков бутанола и воды,
- обработка готового продукта сорбентами и фильтрация.

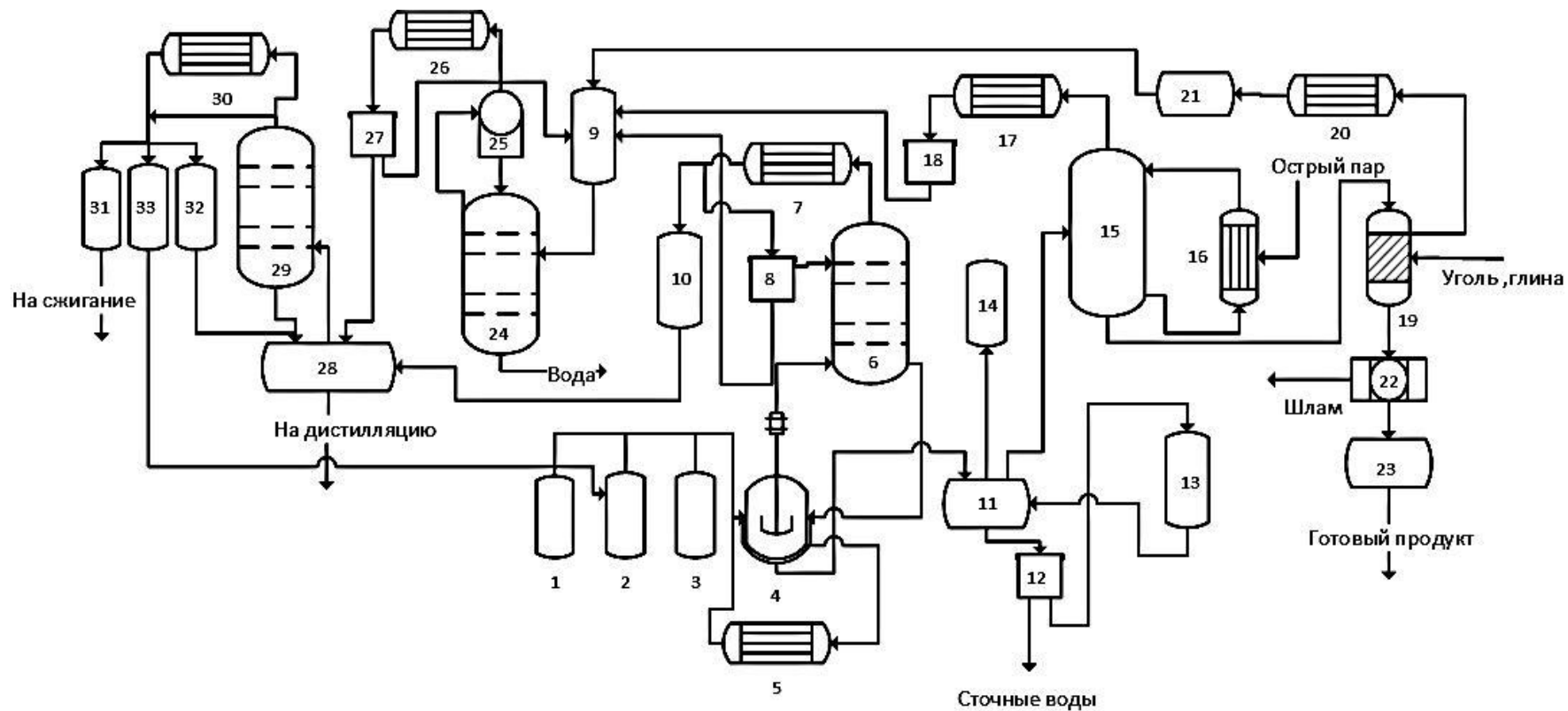
- Вспомогательные стадии:
- ректификация бутанольной воды и оборотного спирта,
- дистилляция дибутилфталата для повышения его качества.

Расплавленный фталевый ангидрид из сборника **3**, в котором поддерживается температура 140-150°C, свежий бутанол со склада или оборотный бутанол после ректификации из сборника **2** и серная кислота из сборника **1** дозируются в эфиризатор **4**, снабженный турбинной мешалкой, выносным теплообменником и рубашкой (рис.26).

Реакция этерификации протекает в токе азота в течение 3-4 ч при 120-130°C и атмосферном давлении. Пары реакционной воды и спирта, выходящие из аппарата, поступают в ректификационную колонну **6** и далее после конденсации и охлаждения разделяются во флорентийском сосуде. Бутанол с верхнего уровня возвращается на орошение колонны, а вода через нижний штуцер стекает в сборник. Концентрированный бутанол из колонны возвращается в реактор.

По завершении этерификации избыточный спирт отгоняют под вакуумом. При этом флорентийский сосуд отключают от системы и бутанол направляют в приемник **28**. Освобожденный от избыточного спирта дибутилфталат-сырец поступает в нейтрализатор **11**.

Нейтрализация проводится 15-17%-ным раствором кальцинированной соды при 60-70°C до кислотного числа 0,05-0,07 мг КОН/г, после чего содержимое нейтрализатора отстаивается в течение 1 ч. Нижняя водно-солевая фракция направляется во флорентийский сосуд **12**, в котором от нее отделяется эмульсионная эфирная фаза и собирается в промежуточном сборнике **13**, а водно-солевая фракция уничтожается. По мере заполнения сборника эмульсия периодически направляется в нейтрализатор, в котором разрушается нагреванием до температуры 90-100°C с образованием эфирной и водно-солевой фракции.



**Рисунок 26 – Схема получения дибутилфталата на кислом катализаторе периодическим способом**

1 — сборник серной кислоты; 2 — сборник бутанола; 3 — сборник фталевого ангидрида; 4 — эфиризатор; 5 — теплообменник; 6 — ректификационная колонна; 7 — конденсатор; 8 — флорентийский сосуд; 9 — сборник бутанольной воды; 10 — сборник избытка бутанола; 11 — нейтрализатор; 12 — флорентийский сосуд; 13 — сборник эмульсионного слоя; 14 — сборник раствора соды; 15 — отгонный куб; 16 — теплообменник; 17 — конденсатор; 18, 21 — вакуум-приемники; 19 — осветлитель; 20 — конденсатор; 22 — фильтр-пресс; 23 — сборник готового продукта; 24 — ректификационная колонна; 25 — дефлегматор частичной конденсации; 26 — холодильник; 27 — флорентийский сосуд; 28 — сборник бутанола (куб ректификационной колонны); 29 — ректификационная колонна; 30 — конденсатор; 31, 32, 33 — приемники

Нейтральный дибутилфталат из нейтрализатора попадает в отгонный куб **15**, снабженный выносным теплообменником, каплеотбойником, насадочной колонкой и рубашкой. По мере отгонки воды и бутанола при остаточном давлении 14,95-10,65 кПа температуру в кубе постепенно повышают до 110-120°C, после чего через нижнюю крышку теплообменника начинают подачу острого перегретого пара. Пары воды и спирта, отходящие из куба, конденсируют, а конденсат направляют в сборник бутанольной воды **9**.

После прекращения подачи острого пара содержимое отгонного куба выдерживают в течение 0,5-1,0 ч при 140°C и остаточном давлении 1,33-2,65 кПа. Затем эфир, охлажденный до 80-100°C, подают в осветлитель **19**, снабженный мешалкой и рубашкой для подогрева.

В качестве осветляющих агентов используют активированный древесный уголь и глину «гумбрин» (по 0,5% от массы эфира). Обработку эфира сорбентами проводят при 80-100°C и остаточном давлении 2,65-5,32 кПа. Пары воды, поступившей с сорбентами, через вакуум-приемник **21** после конденсации направляют в сборник бутанольной воды **9**.

По завершении осветления эфир насосом подают на фильтр-пресс. Готовый продукт собирают в сборнике **23**. Шлам перед выгрузкой из фильтр-пресса для снижения потерь пластификатора продувают азотом. Ректификация бутанольной воды, содержащей 8% растворенного бутанола, осуществляется в ректификационной колонне **24**. В кубе колонны поддерживается температура 100°C, в верхней части колонны — 92-93°C. Пары из верхней части колонны поступают в дефлегматор частичной конденсации, из которого конденсат возвращается на орошение колонны, а пары после конденсации разделяются во флорентийском сосуде **27** на бутанольную и водную фазы. Водная фаза подается в приемник **9**, а бутанольная — в приемник **28**.

Узел периодической ректификации бутанола состоит из обогреваемого куба колонны, которым служит приемник оборотных спиртов **28**, ректификационной колонны **29**, холодильника и приемников для различных

фракций. Первая головная фракция (до 10% от загрузки) состоит из воды, углеводов, простых эфиров и бутанола. Она отбирается при температуре в верхней части колонны и кубе 95 и 120°C, соответственно.

Вторая промежуточная фракция (до 10% от загрузки) отбирается при температурах 95-115 и 120-130°C, соответственно, и состоит из остатков углеводов и бутанола. При температуре в верхней части колонны 115-118°C и температуре в кубе колонны около 130°C отгоняется 70-75% бутанола (от загрузки).

Кубовый остаток содержит в основном продукты осмола. Он подвергается дистилляции под вакуумом для удаления остатков бутанола и затем направляется на сжигание. Выделенный из кубового остатка бутанол вновь ректифицируется.

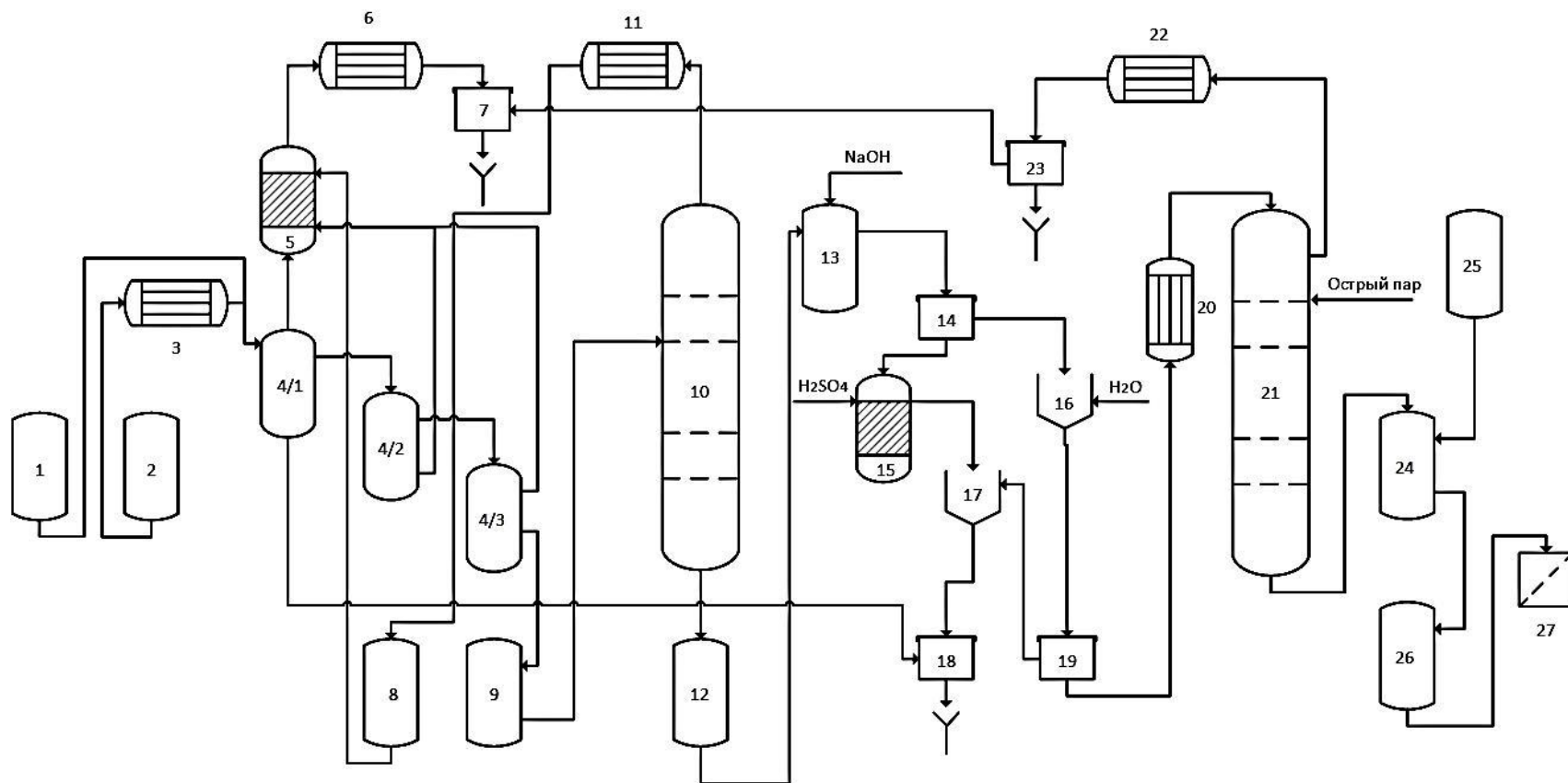
Первая фракция собирается в приемнике **31** и направляется на сжигание. Вторая фракция через приемник **32** поступает в куб для повторной ректификации. Ректифицированный бутанол возвращается на этерификацию.

## **7.5 Технологии получения диоктилфталата (ДОФ)**

### **7.5.1 Технология непрерывного получения ДОФ без катализатора по методу фирмы «BASF»**

Расплав фталевого ангидрида, свежий спирт, оборотный спирт и рециркулируемый моноэфир непрерывно подают в первый аппарат каскада кубовых реакторов **4/1** (рис.27). Число реакторов в каскаде — от 3 до 6. Для более быстрого растворения фталевого ангидрида спирт предварительно нагревают до температуры, близкой к температуре кипения. Мольное соотношение фталевый ангидрид : 2-этилгексанол составляет 1 : 2,5, температура в эфиризаторах 185-205°C.

Отгоняемые из эфиризаторов пары воды и спирта через дистилляционную колонну направляются в холодильник, а затем во флорентийский сосуд **7** для разделения на спирт и воду.



**Рисунок 27 –Схема непрерывного процесса получения ДОФ без катализатора по методу фирмы «BASF»**

1 — сборник фталевого ангидрида; 2 — сборник 2-этилгексанола; 3 — подогреватель; 4 — аппараты каскада реакторов; 5 — дистилляционная колонна; 6— холодильник; 7 — флорентийский сосуд; 8 — сборник оборотного 2-этилгексанола; 9 — промежуточный сборник; 10 — отгонная колонна; 11 — конденсатор; 12 — промежуточный сборник; 13 — нейтрализатор; 14, 18, 19, 23 — флорентийские сосуды; 15 — аппарат для регенерации моноэфира; 16, 17 — промыватели; 20 — подогреватель; 21 — отдувочная колонна; 22 — конденсатор; 24 — осветлитель; 25 — сборник сорбентов; 26 — сборник суспензии; 27 — дисковый фильтр



Спирт через промежуточный сборник возвращается в процесс.

Сырой эфир из последнего аппарата каскада подается в колонну **10**, в которой освобождается от основного количества избыточного спирта.

Далее эфир передается в нейтрализатор **13**, где нейтрализуется 5%-ным раствором гидроксида натрия. Затем он отделяется от водно-солевой фракции во флорентийском сосуде **14**. Поскольку водно-солевая фракция содержит большое количество солей моноэфира, ее подкисляют серной кислотой с образованием натриевой соли серной кислоты и регенерацией моноэфира. Моноэфир дополнительно промывается водой для удаления следов серной кислоты и после отделения от водной фазы рециклируется.

Нейтральный эфир-сырец после промывки водой через флорентийский сосуд и подогреватель направляется на отдувочную тарельчатую колонну **21** в которой обрабатывается острым перегретым паром для удаления остатков спирта и летучих. Пары после конденсации и охлаждения разделяются на спирт и воду. Спирт возвращается в процесс, а водный конденсат направляется в приемник сточных вод.

Для улучшения процесса предложено в первый реактор каскада вводить фталевый ангидрид и часть спирта в соотношении 1 : (0,8-1,2), а остальной спирт, необходимый для завершения синтеза, добавлять в следующие аппараты каскада. Для более полного выделения моноэфира из водно-солевой фракции рекомендуется добавлять к ней исходный спирт. При последующей декантации моноэфир переходит в спиртовой слой и вместе со спиртом возвращается в процесс. По мнению авторов метода, обработка водно-солевой фракции спиртом позволяет исключить стадию промывки моноэфира водой после выделения.

Непрореагировавший моноэфир можно отделить от целевого продукта прямой отгонкой. При отгонке кислого эфира избыточного спирта по мере удаления спирта равновесие реакции смещается влево, и моноэфир разлагается на спирт и фталевый ангидрид. Поскольку температура кипения этих веществ ниже, чем целевого продукта, они отгоняются под вакуумом.

### **7.5.2 Технология производства ДОФ на алкилтитановом катализаторе по периодическому способу**

Расплав фталевого ангидрида и спирт непрерывно подают в эфиризатор **4** (кубовый аппарат с мешалкой). Процесс этерификации проводят в отсутствие катализатора при 180-190°C и остаточном давлении 74,5-81,0 кПа (рис.28).

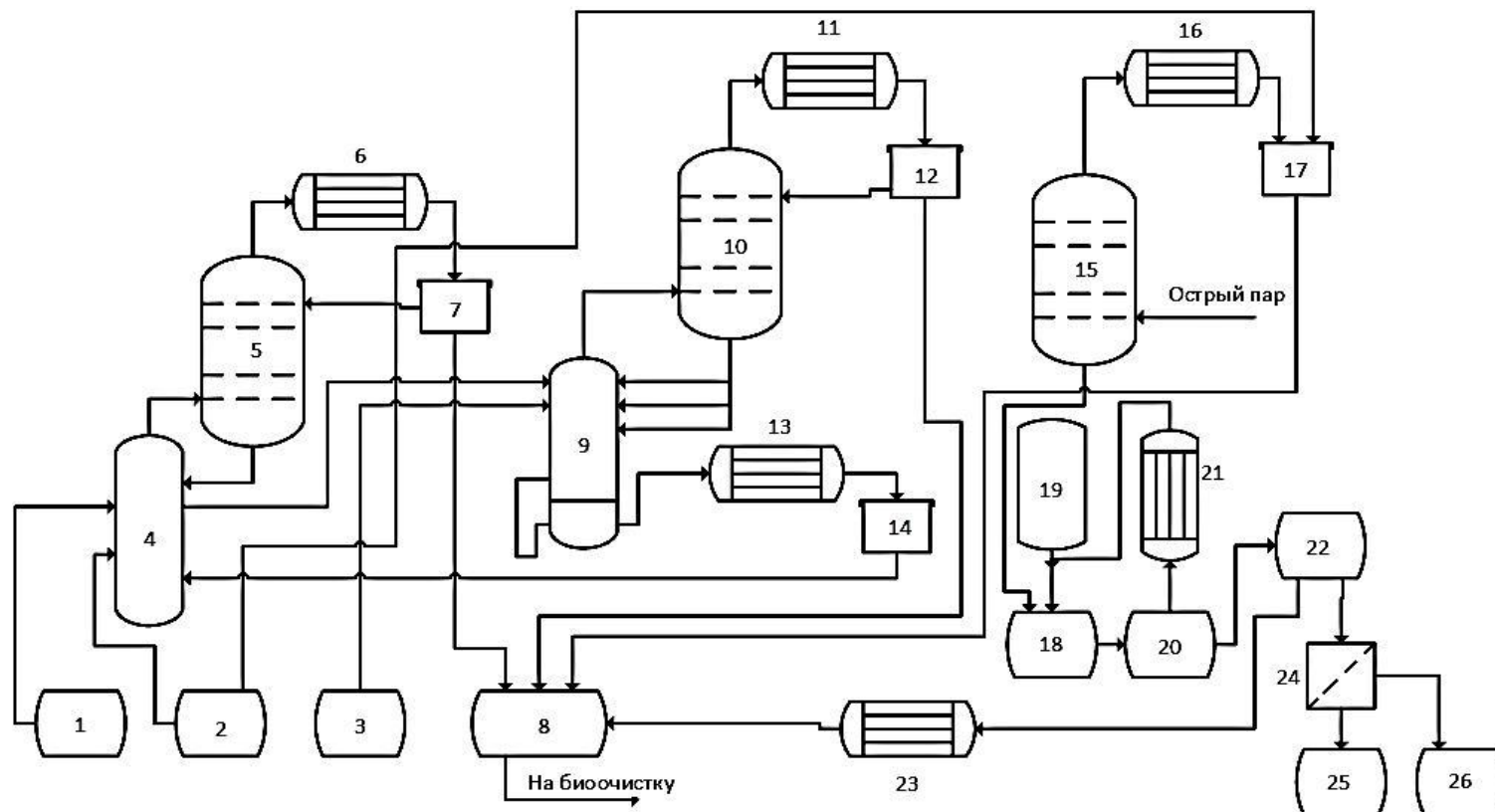
Выделяющиеся в процессе пары воды и спирта через ректификационную колонну **5** направляются в холодильник **6**. Конденсат разделяется на спирт и воду, спирт возвращается в процесс, а вода собирается в приемнике **8**.

Из эфиризатора **4** реакционную массу с кислотным числом 25-30 мг КОН/г непрерывно подают в верхнюю секцию девятисекционного эфиризатора колонного типа **9**, в который одновременно из сборника **3** поступает катализатор этерификации. Температура по секциям постепенно повышается со 185-195°C до 200-210°C, остаточное давление составляет 41,0-54,5 кПа. Выкипающий спирт возвращают в **1, 3** и **5** секции эфиризатора.

Эфиризатор имеет дополнительную нижнюю секцию, которая отделена от аппарата глухой перегородкой и сообщается с ним через гидрозатвор. В этой секции за счет понижения давления до 2,7-5,5 кПа от эфира-сырца отгоняется основная масса избыточного спирта, который возвращается в эфиризатор **4**.

Оставшийся спирт отгоняют от эфира острым перегретым паром в отдувочной колонне **15** и направляют в сборник спиртов **2**. Далее эфир-сырец с кислотным числом 0,3-0,5 мг КОН/г поступает в аппарат **18**, куда из сборника **19** непрерывно подается суспензия сорбентов в водном растворе соды. Температура в аппарате составляет 80-90°C, давление — атмосферное. На второй стадии очистки в аппарате **20** поддерживается температура около 100°C.

Вода после конденсации возвращается в аппарат **18**.



**Рисунок 28 – Схема производства доф на алкилтитановом катализаторе**

1 — сборник фталевого ангидрида; 2 — сборник 2-этилгексанола; 3 — сборник катализатора; 4 — эфиризатор 1-й ступени; 5 — ректификационная колонна; 6 — холодильник; 7, 12, 17 — флорентийские сосуды; 8 — приемник сточных вод; 9 — эфиризатор 2-й ступени; 10 — ректификационная колонна; 11 — холодильник; 13 — конденсатор; 14 — промежуточный сборник; 15 — отдувочная колонна; 16 — холодильник; 18, 20 - аппараты для нейтрализации, разложения катализатора и осветления; 19 — сборник суспензии сорбентов; 21 — конденсатор; 22 — отгонный куб; 23 — конденсатор; 24 — дисковый фильтр; 25 — приемник шлама; 26 — сборник целевого продукта

На этой стадии очистки одновременно протекают три процесса — нейтрализация кислых компонентов, разложение катализатора и осветление эфира-сырца.

Затем в отгонном кубе **22** при 120-130°C и остаточном давлении 2,7-5,4 кПа от эфира отгоняют воду, после чего его фильтруют на дисковом фильтре.

Целевой продукт собирают в сборнике **26**, а шлам периодически сбрасывают в приемник **25**.

### **7.5.3 Технология получения ДОФ в присутствии серной кислоты периодическим способом**

Технология получения ДОФ на сернокислотном катализаторе существует на ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Схема синтеза аналогична описанной выше для дибутилфталата (рис. 20).

Синтез проводят при 130-140°C в избытке спирта (20-40% по отношению к моноэфиру).

Реакционная смесь нагревается до температуры реакции при атмосферном давлении или неглубоком вакууме, затем вакуум постепенно углубляют до 0,07-0,2 атм. Для ускорения разогрева реакционной массы и сокращения времени процесса загружают в реактор недостаточное количество спирта и только после образования моноэфира постепенно вводят остальной спирт.

Катализатор вводят после образования моноэфира. Это улучшает качество целевого продукта и снижает дегидратацию оборотного спирта. Во избежание образования зон повышенной концентрации серной кислоты, ее быстро диспергируют за счет применения перфорированной подводящей трубки с большим числом отверстий или за счет подачи кислоты в зону повышенной турбулентности.

**Нейтрализация и промывка.** Серная кислота легко взаимодействует со спиртом с образованием моноалкилсерной кислоты  $C_8H_{18}OSO_3H$ . Для

регенерации реакционного спирта перед нейтрализацией эфир обрабатывают водой при 80°C и давлении 1010 кПа. Кислый алкилсульфат гидролизуеться с образованием спирта и серной кислоты.

Водную фазу, содержащую 90% серной кислоты нейтрализуют или возвращают в процесс.

Нейтрализация и промывка проводится в одном кубовом аппарате с мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения при 60-90°C и атмосферном давлении.

Эфир-сырец и раствор щелочи или соды перемешивают, после отстаивания отделяют от водно-солевого слоя. Далее добавляют воду для промывки (1 м<sup>3</sup> на 1 т готового продукта). Промывку проводят 2 раза.

Удаление летучих примесей проводят отгонкой под вакуумом.

Для улучшения цвета готовый эфир пропускают через сорбент и далее фильтруют.

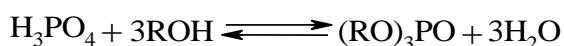
## 8 СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Фосфорсодержащие пластификаторы представляют собой эфиры ортофосфорной (фосфорной) кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и различных гидроксилсодержащих соединений –  $(\text{RO})_3\text{PO}$ .

### 8.1 Методы получения фосфорсодержащих пластификаторов

Триалкилфосфаты можно получить различными методами.

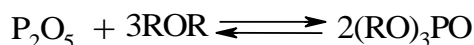
*1) Прямая этерификация ортофосфорной кислоты окиссоединениями:*



Основные недостатки метода:

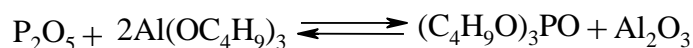
- для смещения равновесия в сторону получения эфиров требуется пониженное давление и применение высоких температур (особенно при взаимодействии с фенолами – около  $300^\circ\text{C}$ );
- протекание побочных реакций гидролиза вследствие выделения большого количества воды (3 моля на 1 моль фосфорной кислоты);
- аппаратное оформление процесса очень дорого;
- из-за необходимости применения высоких температур метод не является универсальным для получения сложных эфиров низших и высококипящих спиртов.

*2) Из ангидрида ортофосфорной кислоты и простых эфиров*



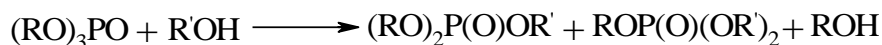
Основным достоинством этого метода является отсутствие побочных продуктов реакции. Недостаток состоит в том, что стоимость простых эфиров выше, чем соответствующих спиртов, поэтому такой метод экономически менее выгоден, чем прямая этерификация хлорангидридов ортофосфорной кислоты спиртами.

*3) Из фосфорного ангидрида и алкоголята, например, алюминия:*



Этот метод малоэффективен ввиду сложности изготовления достаточно чистого алюмината и высокой его стоимости.

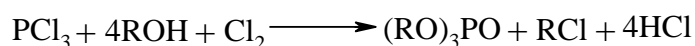
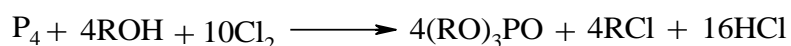
**4) Переэтерификация.** Удовлетворительный выход эфиров достигается лишь для несимметричных триалкилфосфатов, обычно не являющихся пластификаторами:



**5) Окисление триалкилфосфитов.** В качестве окислителей применяют воздух, кислород, озон, оксиды азота, пероксиды, N-оксиды, эпоксисоединения. Реакцию можно активировать УФ-лучами. Триарилфосфиты также можно подвергать окислению, но они окисляются значительно труднее, чем триалкилфосфиты.

Этот метод не нашел практического применения в связи с малой доступностью исходных соединений, а также трудностей, связанных с выбором окислителей.

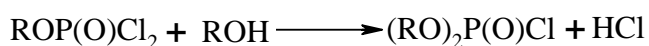
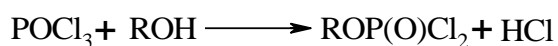
**6) Окислительное галогенирование фосфора или треххлористого фосфора и спирта** без предварительного выделения эфиров фосфористой кислоты. Получают в основном триалкилфосфаты низших спиртов.

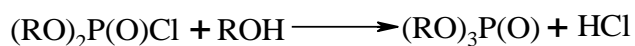


Данный способ экономически выгоден только при возможности утилизации значительного количества галогеналкила.

**7) Взаимодействие хлороксида фосфора с гидроксилсодержащими соединениями - фенолами, крезолами, алифатическими спиртами**

Это основной промышленный способ производства фосфорсодержащих пластификаторов.





Скорость отдельных стадий неодинакова – замещение первых двух атомов хлора происходит быстро, третьего – сравнительно медленно.

Реакция осуществляется при повышенной температуре в присутствии катализаторов. Легче реакция идет с алифатическими спиртами, чем с фенолами.

В зависимости от природы гидроксилсодержащего соединения для смещения равновесия реакции в сторону образования полного эфира ортофосфорной кислоты требуются различные условия (температура, давление, соотношение компонентов реакции, катализаторы).

## 8.2 Промышленные технологии получения фосфорсодержащих пластификаторов

В промышленности реализованы *непрерывные, периодические и полунепрерывные* процессы получения триарилфосфатов. Последовательность операций во всех случаях одинакова.

В качестве катализатора, как правило, применяют ***хлориды магния или алюминия***. В зависимости от природы используемого катализатора температура синтеза колеблется от 150 до 300°C.

Реакция сопровождается образованием хлороводорода HCl, который замедляет процесс и инициирует протекание побочных реакций. Поэтому необходимо создание условий для быстрого удаления HCl из зоны реакции или для понижения его концентрации (например, вводом в реакционную смесь избыточного реагента или инертного растворителя) до столь малого значения, при котором побочные реакции практически не протекают или скорость их незначительна.

***Получение триарилфосфатов:*** катализатор – MgCl<sub>2</sub>, температура 200°C. HCl отгоняют из зоны реакции при помощи вакуума или продувки через слой реакционной жидкости инертного газа.



**Получение триалкилфосфатов:** с увеличением длины углеводородной цепи алифатического спирта его реакционная способность уменьшается, но одновременно снижается и дегидратирующее действие HCl.

Условия синтеза и способ удаления HCl определяются реагирующим спиртом.

**Получение триметилфосфата:** температура не выше 25°C, без катализатора, значительный избыток спирта.

Для связывания HCl вводят аммиак или пиридин с получением соответствующих солей и последующей их фильтрацией.

**Получение трибутилфосфата:** избыток бутанола, без удаления HCl.

HCl выделяют из целевого продукта нейтрализацией NaOH и последующим разделением смеси на эфирную и водно-солевую фракции отстаиванием.

**Получение три(2-этилгексил)фосфата:** температура не выше 25°C, без катализатора, значительный избыток спирта, без удаления HCl.

POCl<sub>3</sub> и спирт непрерывно подают в аппарат с мешалкой, в котором образуется в основном ди(2-этилгексил)хлорфосфат.

Реакционная смесь с постоянного уровня непрерывно стекает в один из двух таких же аппаратов с мешалкой, работающих в сменно-циклическом режиме: в первом аппарате принимают сырец, во втором - завершают синтез.

**Получение триалкилфосфатов:** в присутствии катализаторов, преимущественно соединений титана (TiCl<sub>4</sub>). Это позволяет проводить процесс при значительно меньшем избытке спирта и более высокой температуре (85-90°C). HCl удаляют из реакционной массы поддерживая пониженное давление (0,04 атм). Синтез протекает быстрее, чем в отсутствие катализатора, и завершается за 4 ч.

Полученный триалкилфосфат обрабатывают водой для разрушения комплекса TiCl<sub>4</sub>OP(OR)<sub>3</sub> и перевода соединений титана в нерастворимую форму и извлечения растворенного HCl, затем нейтрализуют раствором NaOH.

**Получение алкиларилфосфатов:** процесс осуществляется в две стадии:

1)  $\text{POCl}_3$  взаимодействует с фенолом или крезолом с образованием арилхлорфосфатов;

2) полупродукт взаимодействует со спиртом с образованием алкиларилфосфата.

Первая стадия аналогична синтезу триарилфосфатов и отличается только соотношением реагентов – берут избыток  $\text{POCl}_3$ . Например, при получении ди(2-этилгексил)фенилфосфата в реактор загружают фенол, фосфорилхлорид и катализатор  $\text{MgCl}_2$  и нагревают до 60-80°C. Избыток  $\text{POCl}_3$  отгоняют от дихлорфенилфосфата при 130°C и давлении 0,14-0,4 атм.

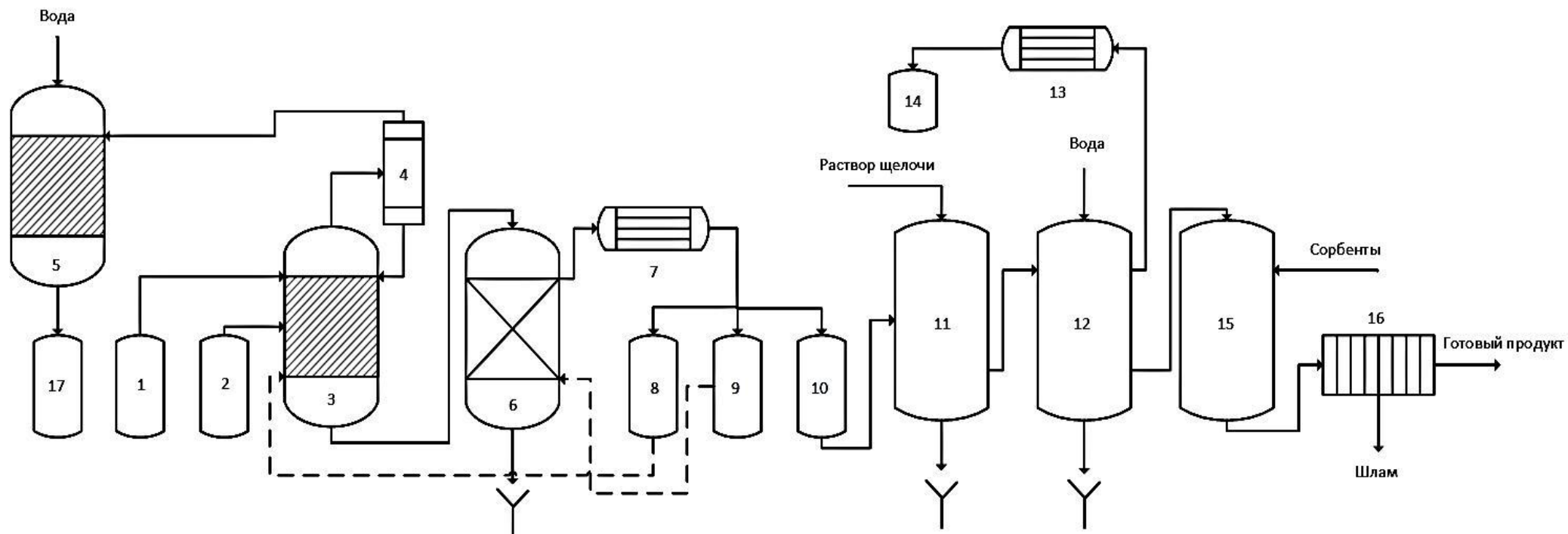
Дихлорфенилфосфат охлаждают до 60-90°C и при остаточном давлении 0,14-0,4 атм постепенно добавляют 2-этилгексанол до мольного соотношения дихлорфенилфосфат : спирт = 1 : 2,2. Для облегчения отгонки  $\text{HCl}$  через реакционную массу в небольшом количестве пропускают азот.

### **8.2.1 Технологическая схема получения трикрезилфосфата по периодическому способу**

Принципиальная схема получения трикрезилфосфата по периодическому способу показана на рисунке 29. Существует аналогичный непрерывный процесс.

В реактор 3 загружают крезол, твердый хлорид магния и фосфорилхлорид. Реакционную смесь быстро нагревают до 90°C (начало реакции), а затем постепенно повышают температуру до 170-200°C.

Для улучшения отгонки выделяющегося в процессе синтеза хлористого водорода рекомендуется проводить процесс под вакуумом или продувать через слой жидкости инертный газ. Отходящие газы охлаждают в обратном холодильнике 4 для конденсации унесенного с  $\text{HCl}$  фосфорилхлорида, который возвращают в процесс. Хлористый водород направляется в нижнюю часть насадочной колонны 5, орошаемой водой, для получения соляной кислоты.



**Рисунок 29 – Принципиальная схема получения трикрезилфосфата по периодическому способу**

1 - сборник крезоло; 2 – сборник фосфорилхлорида; 3 – реактор; 4 – обратный холодильник; 5 – насадочная колонна; 6 – разгонный куб; 7 – холодильник; 8,9,10 – приемники; 11 – нейтрализатор; 12 – промыватель; 13 – конденсатор; 14 – приемник воды; 15 – осветлитель; 16 – фильтр; 17 – приемник соляной кислоты

Синтез завершают по прекращении выделения хлористого водорода. Реакционная смесь содержит до 25% избыточного крезола. Ее передают в разгонный куб **6**. При фракционной перегонке выделяют три фракции. Первая фракция отгоняется при температуре около 200°С и остаточном давлении 5,3-6,65 кПа. Она отгоняется в интервале температур 200-260°С при остаточном давлении 2,65 кПа и направляется на повторную разгонку. Третья фракция включает свыше 95% целевого продукта. Она отгоняется при 260-320°С и остаточном давлении 2,65 кПа. В кубовом остатке разгонного куба **6** остаются продукты осмола и катализатор, которые растворяют в щелочи и сливают в приемник загрязненных отходов.

Во избежание коррозии разгонного куба рекомендуется перед разгонкой добавлять в реакционную смесь оксид кальция.

Реакционная смесь после разгонки содержит в небольшом количестве крезолы и кислые эфиры. Их нейтрализуют разбавленным раствором щелочи в нейтрализаторе **11** при 70-80°С и атмосферном давлении. Процесс проводят в одну или две стадии. После каждой стадии при выключенной мешалке содержимое нейтрализатора расслаивается на эфирную и водно-солевую фазы. Водно-солевую фазу сбрасывают в приемник загрязненных стоков, а эфирную фазу направляют в промыватель **12** для отмывки солей нейтрализации и остатков щелочного агента горячей водой. Промывку проводят в несколько стадий, причем промывную воду с последующей стадии для сокращения количества загрязненных стоков можно использовать на предыдущей стадии.

При синтезе алкил- и арилфосфатов в реакционной смеси в небольшом количестве присутствуют неполные эфиры, которые образуют комплексы с содержащимися в щелочных растворах и воде ионами металлов. Эти частично растворимые в воде комплексы образуют стойкие эмульсии, располагающиеся при декантации между эфирной и водной фазами - так называемая «борода». Для разрушения комплексов в промывной раствор добавляют аминоалкиленфосфоновые кислоты или их соли.

После сброса водной фазы эфир-сырец подсушивают под вакуумом при 120-140°C для удаления следов воды. Отгоняемую воду собирают в приемнике *14*.

Нейтральный и промытый от солей эфир для улучшения цвета обрабатывают сорбентами при 120-130°C и остаточном давлении 2,65-6,75 кПа в осветлителе *15*, после чего фильтруют на фильтре *16*. При необходимости для улучшения качества готовый продукт подвергают перегонке.

При непрерывном получении трикрезилфосфата процесс проводят в каскаде из нескольких реакторов (не менее трех) с постепенным повышением температуры по реакторам до 200°C. При организации непрерывного производства хлорид магния предварительно растворяют в смеси фосфорилхлорида и крезола (в каждом из этих реагентов по отдельности хлорид магния не растворяется). Катализатор рекомендуется вводить в процесс в виде 2-3%-ного раствора в смеси фосфорилхлорида и крезолов, взятых в мольном соотношении от 1:3 до 1:4. Раствор готовят смешением компонентов при 30-40°C.

Отгонку крезолов непрерывным способом проводят, например, на роторном пленочном испарителе. В литературе описан также ректификационный способ непрерывного выделения эфира с содержанием крезолов не выше 10% , что позволяет отказаться от последующей нейтрализации и промывок.

Нейтрализацию и промывку при непрерывном получении трикрезилфосфата, так же как в периодическом процессе, можно проводить в каскаде последовательно расположенных кубовых аппаратов с мешалками; после каждого аппарата предусмотрен флорентийский сосуд для разделения водной и эфирной фаз. При непрерывном процессе эти стадии можно интенсифицировать за счет применения противоточных аппаратов колонного типа, заполненных насадкой, распылительных колонн, аппаратов с вибрирующей насадкой.

Описанным способом производят также *трифенилфосфат* и *дифенилкрезилфосфат*.

Дифенилкрезилфосфат получают взаимодействием смеси фенола и крезола с фосфорилхлоридом. Другие смешанные триарилфосфаты синтезируют в две стадии путем последовательного ввода в процесс различных фенолов и крезолов.

При получении триарилфосфатов из смеси фенолов, характеризующихся различной реакционной способностью, в оборотных фенолах накапливаются менее реакционноспособные компоненты. В этом случае рекомендуется проводить синтез в две стадии, причем оборотные фенолы вводить на первую стадию, а свежие фенолы — на вторую.

Пространственно затрудненные фенолы, такие как, например, 2,6-диизопропилфенол, нерастворимы в водном растворе щелочи и после дистилляции остаются в три(алкилфенил)фосфате. Для их удаления после обычной дистилляции распыляют в реакционную смесь при 200-300°C и пониженном давлении фенол. По отношению к пространственно затрудненным фенолам обычный фенол играет роль увлекающего агента аналогично инертным газам. Однако фенол значительно эффективнее и к тому же после конденсации вместе с отогнанными примесями может вводиться в процесс в качестве реагента. Расход фенола составляет около 10% от массы эфира. Равновесное количество фенола, удерживаемое в эфире, легко отделяется от него при нейтрализации и промывке.

*Триалкилфосфаты* и *смешанные арилалкилфосфаты*, например ди(2-этилгексил)фенилфосфат, три (2-этилгексил)фосфат, менее токсичны, чем эфиры на основе крезола и фенола, и синтезируются из более доступных видов сырья.

В промышленном масштабе *триалкилфосфаты* можно получать двумя способами— взаимодействием пентаоксида фосфора с простыми эфирами или взаимодействием фосфорилхлорида с алифатическими спиртами. С учетом

более низкой стоимости спиртов по сравнению с эфирами более экономичным является второй способ.

Для подавления побочных реакций синтез проводят в присутствии значительного количества избыточного спирта с добавкой к реакционной смеси аммиака или третичного амина, например пиридина, которые связывают побочный продукт реакции — хлористый водород с образованием соответствующей соли. Аналогичный эффект достигается при проведении синтеза при низких температурах без отгонки хлористого водорода — хлористый водород удаляется по завершении синтеза (возможно одновременно с избыточным спиртом).

Обработка полученного эфира-сырца, как и при получении триарилфосфатов, заключается в отгонке избыточного спирта, нейтрализации кислых компонентов, удалении солей нейтрализации водной промывкой, сушки под вакуумом, обработке сорбентами (для улучшения цвета) и фильтрации. Стадия очистки не отличается от соответствующих стадий процессов синтеза триарилфосфатов или диэфирных пластификаторов. Например, при получении триметилфосфата избыточный метанол, аналогично фенолам и крезолам, отгоняют фракционной перегонкой. Вначале при атмосферном давлении удаляют значительную часть спирта, который возвращают на стадию синтеза. Затем давление понижают до 13,3 кПа и отбирают промежуточную фракцию, содержащую спирт, воду и небольшое количество эфира. Далее снижают давление до 2,65 кПа и отбирают основную фракцию. Кубовый остаток содержит пирофосфаты и кислые фосфаты. При охлаждении он застывает и поэтому его следует выгружать из аппарата при температуре не ниже 100°C.

2-Этилгексанол можно отгонять от три(2-этилгексил)фосфата на роторном пленочном испарителе или на отгонной колонне с острым перегретым паром.

При нейтрализации триалкилфосфата-сырца содержащиеся в нем неполные эфиры образуют натриевые соли, которые являются

эмульгаторами, что затрудняет разделение эфирной и водной фаз после промывки. Для преодоления этой трудности рекомендуется кратковременная термическая обработка эфира при температуре 250-300°C на роторно-пленочном испарителе, в процессе которой натриевая соль переходит в триалкилфосфат и динатрийоктилфосфат, причем последний легко отмывается водой.

Содержание солей-эмульгаторов значительно снижается при синтезе триалкилфосфатов взаимодействием фосфорилхлорида с алкоголятом натрия. Алкоголяты низших спиртов с числом углеродных атомов до C<sub>5</sub> синтезируют прямым взаимодействием соответствующего спирта с гидроксидом натрия. Алкоголяты высших спиртов можно легко получить по реакции металлического натрия со спиртом, однако высокая стоимость натрия делает процесс не конкурентоспособным. Поэтому эти соединения получают в результате обменной реакции между высшим спиртом и алкоголятом спирта C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> с последующей отгонкой выделившегося низшего спирта.

Синтез триалкилфосфата взаимодействием фосфорилхлорида с алкоголятом натрия проводят при 30-60°C в присутствии азеотропообразующего агента (бензол, толуол и др.) с постепенным вводом в реакционную массу фосфорилхлорида, так как эта реакция высокоэкзотермична. Для предупреждения окрашивания целевого продукта через слой жидкости барботируют инертный газ.



## 9 СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

### 9.1 Методы синтеза полиэфирных пластификаторов

Основными методами синтеза являются:

- взаимодействие дикарбоновых кислот или их ангидридов и гликолей;
- взаимодействие дикарбоновых кислот или их ангидридов, гликолей и монокрбоновых кислот;
- переэтерификация диэфиров дикарбоновых кислот гликолями.

В качестве исходных дикарбоновых кислот преимущественно используются адипиновая, азелаиновая, себациновая кислота, фталевая кислота или ее ангидрид, или эфиры этих кислот. Применяются также янтарная, глутаровая, тиодипропионовая кислоты.

Из гликолей наибольшее применение нашел пропандиол-1,2, хотя в ряде случаев используются диэтиленгликоль, бутандиол-1,3, 2,2-диметилпропандиол-1,3 и другие гликоли.

Из модифицирующих компонентов применяются алифатические жирные кислоты (лауриновая  $C_{11}H_{23}COOH$ , стеариновая  $C_{17}H_{35}COOH$ , пеларгоновая  $C_8H_{17}COOH$  и т.п.) и спирты 2-этилгексанол, додециловый, бутиловый, каприловый, изооктиловый и др.

Синтез полиэфирных пластификаторов на основе дикарбоновых кислот и гликолей преимущественно проводится с избытком гликоля. Синтез полиэфирных пластификаторов на основе дикарбоновых кислот, гликолей и спиртов или монокрбоновых кислот можно отнести к **реакции конденсационной теломеризации**.

Варьирование природы телогена (монокрбоновой кислоты или спирта) и его содержания позволяет регулировать размер молекулы полиэфирного пластификатора. Этот метод позволяет синтезировать почти неограниченное число полиэфирных пластификаторов вследствие большого разнообразия исходного сырья.

Реакцию конденсационной теломеризации проводят двумя способами: *по одностадийному*, при котором все компоненты вводятся одновременно и *по двухстадийному*, при котором сначала осуществляется поликонденсация гликолей с дикарбоновыми кислотами с целью получения полиэфира, содержащего на концах молекулы гидроксильные или карбоксильные группы, а затем проводится этерификация концевых групп монокарбоновыми кислотами или спиртами.

Способ проведения конденсационной теломеризации выбирают с учетом данных о скоростях взаимодействия бифункциональных соединений между собой и с монофункциональными соединениями — телогенами.

Если в течение реакции нарушается соотношение исходных реагентов, что может приводить к изменению состава конечного продукта одностадийный способ не применяется.

При большом различии скоростей взаимодействия бифункциональных соединений между собой и с монофункциональными соединениями целесообразнее применять постадийное введение реагентов.

Двухстадийный способ конденсационной теломеризации позволяет получать олигоэфиры с большей однородностью распределения по молекулярным массам и с меньшим содержанием диэфиров.

## **9.2 Технология получения полиэфирных пластификаторов**

Основным промышленным методом синтеза полиэфирных пластификаторов является полиперэтерификация. Катализаторами полиперэтерификации являются ацетат цинка, *n*-дибутилловодикаприлат или тетрабутоксититан с активированным углем.

Синтез проводят при 150-250°C и давлении от атмосферного до остаточного 0,67 кПа по периодическому способу в кубовых аппаратах объемом до 10 м<sup>3</sup>, снабженных рубашкой для охлаждения, змеевиком для обогрева, мешалкой и насадочной ректификационной колонной. По мере углубления процесса давление постепенно понижается. Выделяющийся

побочный продукт реакции — алифатический спирт, чаще всего бутанол, отгоняют с одним из реагентов (преимущественно гликолем). Смесь разделяется на ректификационной колонне, гликоль возвращается в зону реакции, а спирт выводится из системы.

В конце синтеза, когда гликоль в парах практически отсутствует, переходят на прямую отгонку спирта (минуя ректификационную колонну). Готовый эфир очищают от активированного угля путем фильтрации.

Применяемый катализатор не оказывает влияния на технологию синтеза и очистки.

Реактор полиперэтерификации и ректификационная колонна представляют собой единое целое и работают взаимосвязано.

Для интенсификации процесса существуют различные пути.

1) Введение спирта в исходную реакционную смесь предотвращает унос гликоля на начальной стадии синтеза. Такой прием дает возможность обезвоживания исходной реакционной смеси в процессе синтеза за счет образования азеотропной смеси спирта с водой. Существуют и другие способы обезвоживания реагентов. Например, нагревание гликоля под вакуумом до 120-160<sup>0</sup>С с отгонкой гликольно-водной смеси. Однако, при таком способе есть ряд недостатков: одновременно отгоняется 2-20% гликоля, увеличивается продолжительность процесса, требуется дополнительное оборудование, поэтому первый способ более предпочтителен.

2) Орошение ректификационной колонны спиртом до начала его выделения в процессе синтеза предотвращается унос гликоля.

3) Программированный обогрев ректификационной колонны - поддерживается необходимый температурный режим для полного разделения.

4) Продувка через реакционную смесь инертного газа в конце процесса облегчает выделение небольшого количества оставшегося спирта из зоны реакции, и тем самым ускоряет процесс. Однако вводить его следует только в

конце процесса, так как при введении в систему инертного газа снижается давление других компонентов, что мешает их конденсации.

5) Введение компонента, образующего азеотропную смесь со спиртом, облегчает его отгонку.

6) Теоретически возможно введение в исходную реакционную смесь избытка гликоля с последующей его отгонкой и доведением соотношения до стехиометрического, но практически невыполнимо ввиду сложности контроля состава реакционной смеси в процессе синтеза.

Реакционная смесь в процессе полиперэтерификации может резко вскипать и выбрасываться в ректификационную колонну, что на длительный период нарушает работу колонны, увеличивает продолжительность процесса, приводит к потере гликоля. Для устранения этого недостатка уменьшают степень заполнения эферизатора, проводят процесс в мягких условиях, повышая температуру и углубляя вакуум с большой осторожностью. Это увеличивает время синтеза и снижает выход целевого продукта с единицы объема аппарата. Для интенсификации процесса углубление вакуума проводят автоматически согласно эмпирической зависимости (1).

$$P = P_0 + B \lg(\tau + 1) + C \lg^2(\tau + 1) \quad (1)$$

где  $P$  – давление, кПа;

$P_0$  – начальное давление, кПа;

$\tau$  – время от начала уменьшения давления, ч;

$B$  и  $C$  – эмпирические коэффициенты ( $B=62,0-276,6$ ;  $C=29,1-191,5$ )

Для каждой марки полиэфирного пластификатора значения коэффициентов  $B$  и  $C$  уточняются экспериментально.

## **10 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

Переработка и использование отходов и побочных продуктов химических производств является перспективной темой как с экологической, так и экономической точек зрения.

Использование промышленных отходов позволяет:

1. снизить затраты на сырье;
2. снизить нагрузки на отрасли добычи и, как следствие, ослабить действия роста цен на сырье;
3. более эффективно использовать финансовые средства, направляемых на содержание свалок, отвалов, хранилищ, а также устранить последствия ущерба, наносимого природе промышленными отходами.

Одно из направлений квалифицированной утилизации отходов – получение пластификаторов, которые могут заместить более дорогие, получаемые из чистого сырья.

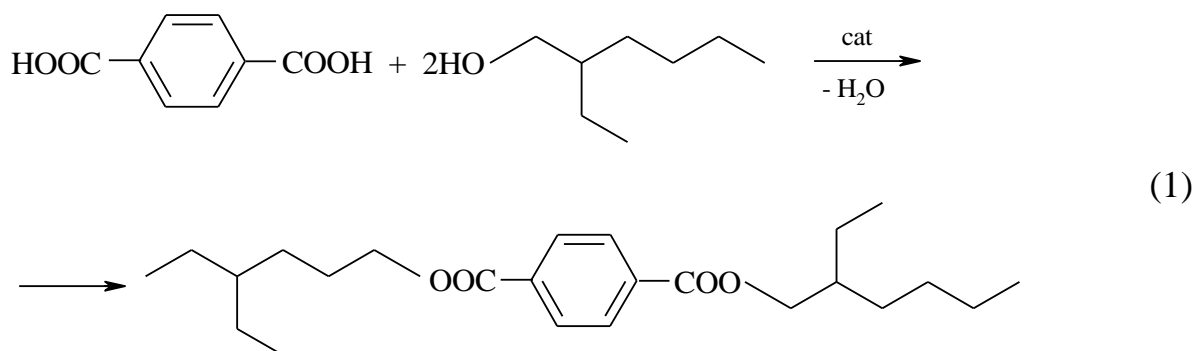
Отечественное производство пластификаторов не удовлетворяет имеющийся спрос на рынке и характеризуется ограниченным ассортиментом, что приводит к необходимости импорта недостающих пластификаторов. И основным сдерживающим фактором расширения производства и ассортимента пластификаторов является высокая стоимость и дефицит сырья (спиртов и кислот), производимых в РФ. Использование в качестве сырья побочных продуктов химических производств и отходов повлияет в определенной степени на решение этой проблемы.

Основным недостатком является сложность выделения сырьевой базы из отходов производства, что требует использования дополнительных стадий процесса, установок, энергетических затрат. Однако следует учесть, что дополнительные расходы могут быть компенсированы снижением стоимости сырья, и, в конечном итоге, сам процесс окажется весьма прибыльным.

Имеется ряд разработок по получению пластификаторов из отходов производств. Некоторые из них уже реализованы в промышленном масштабе.

### 10.1 Пластификатор на основе кубового остатка ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ) и технической терефталевой кислоты

Разработана технология получения нетоксичного пластификатора диоктилтерефталата (ДОТФ) (схема 1) на основе побочных продуктов (Патент РФ 2404156, 2009).



В качестве сырья используется:

- 1) Кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ)
- 2) Терефталевая кислота техническая обводненная
- 3) Катализатор - тетрабутоксититан  $Ti(OBu)_4$

КОРЭГ образуется на стадии получения 2-этилгексанола и представляет собой смесь 2-этилгексанола и более тяжелых продуктов реакции. Характеристики КОРЭГ приведены в табл. 7

**Таблица 7 – Характеристики кубового остатка ректификации 2-этилгексанола (ТУ 2421-120-05766575-2005)**

Наименование показателя	Норма
1. Массовая доля воды, %, не более	0,3
2. Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	867
3. Температурные пределы, °C	
- начало перегонки	192
- конец перегонки	303

КОРЭГ был исследован методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) (рис. 30) и установлено, что он представляет собой сложную смесь, в которой присутствуют три основных продукта (пики 1, 6, 10): 2-этилгексанол (пик 1), ди(2-этилгексиловый) эфир (пик 6), который образуется из 2-этилгексанола в качестве побочного продукта по схеме (2), и пик 10 – диол, образующийся в качестве побочного продукта по схеме (3).

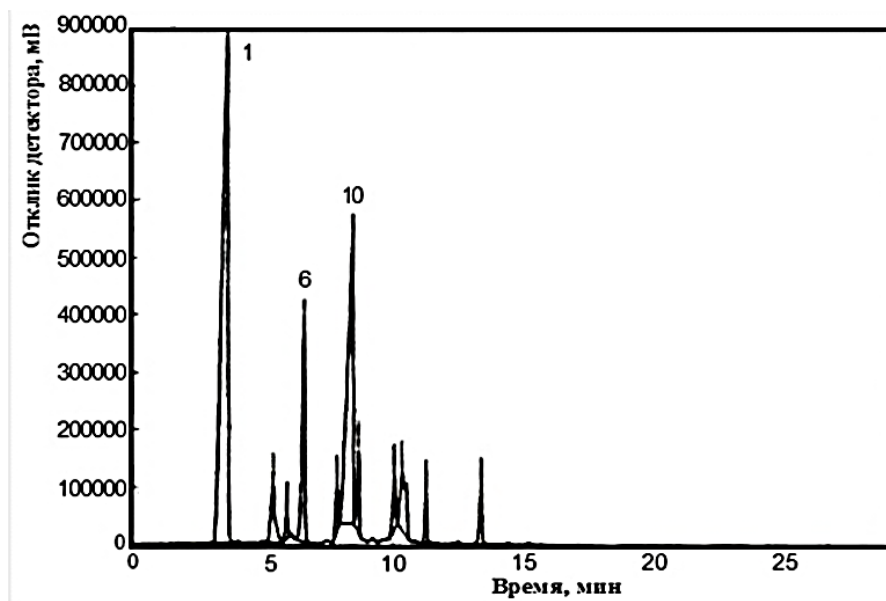
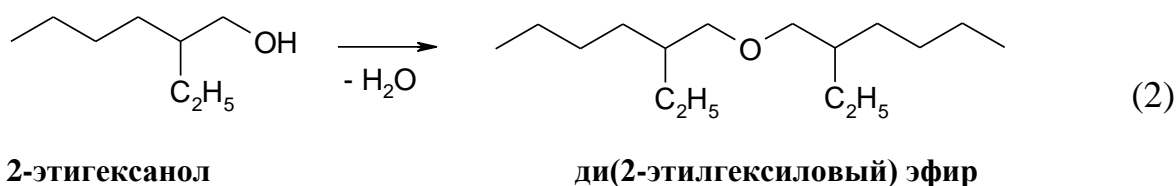
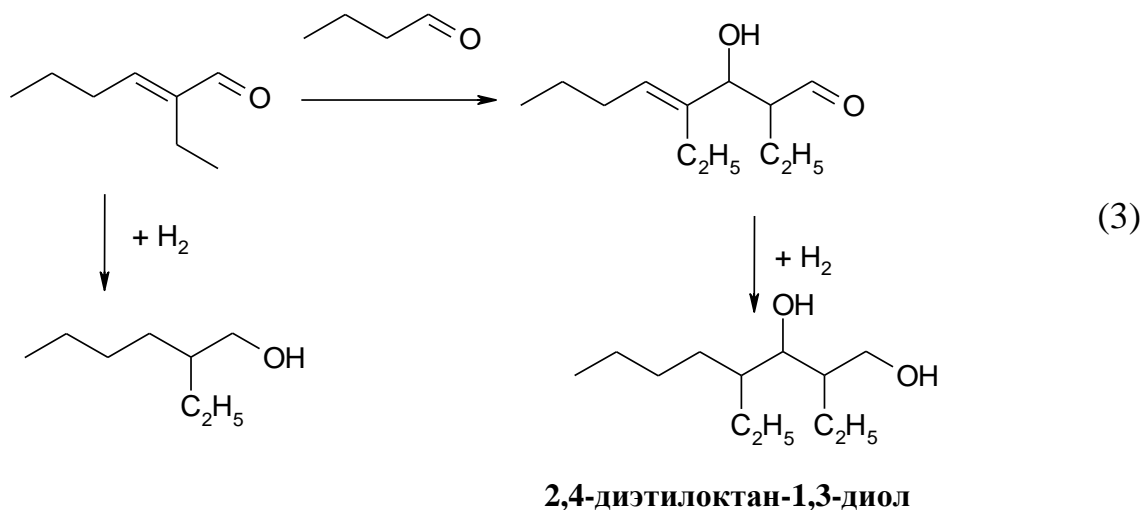


Рисунок 30 – Газожидкостная хроматограмма исследования образцов КОРЭГ

Как видно из рис. 30 основных продуктов три – пики 1, 6, 10. Было установлено, что пик 1 – 2-этилгексанол, пик 6 – ди(2-этилгексиловый) эфир, который образуется из 2-этилгексанола в качестве побочного продукта по схеме (2), и пик 10 – двухатомный спирт 2,4-диэтилоктан-1,3-диол, образующийся в качестве побочного продукта при синтезе 2-этилгексанола по схеме (3). Если ди(2-этилгексиловый) эфир является балластом, то диол, как и 2-этилгексанол, также может участвовать в процессе этерификации, образуя сложный эфир с терефталевой кислотой.





Другой сырьевой компонент - кислота терефталевая техническая обводненная (КТТО) (табл.8). При производстве терефталевой кислоты на ОАО «Полиэф» в г. Благовещенске она образуется в качестве отхода в количестве около 70 тонн в месяц.

**Таблица 8 – Характеристики технической терефталевой обводненной кислоты по ТУ 2477-007 39989731-2007**

Наименование показателя	Норма
1. Массовая доля воды, %, не более	60
2. Кислотное число, мг КОН/г продукта	610-700
3. Массовая доля 4-карбоксибензальдегида, %, не более	1,5
4. Массовая доля п-толуиловой и бензойной кислоты, %, не более	20

\*Показатели 2, 4 даны в пересчете на абсолютно сухое вещество

Из КОРЭГ вакуумной перегонкой получают спиртовую фракцию, обогащенную 2-этилгексанолом, в которой суспензируют КТТО при интенсивном перемешивании. Реакционную массу кипятят при атмосферном давлении для удаления воды, содержащейся в КТТО, которая отгоняется в виде азеотропа с 2-этилгексанолом. Затем в реакционную массу добавляют катализатор тетрабутоксититан и проводят этерификацию. По завершении



процесса отгоняют непрореагировавший спирт и примеси, получая пластификатор, представляющий собой светло-коричневую жидкость.

В таблице 9 приведены сравнительные характеристики пластификатора ДОФ, пластификатора ДОТФ фирмы Eastman и полученного пластификатора.

**Таблица 9 – Сравнительные характеристики пластификаторов**

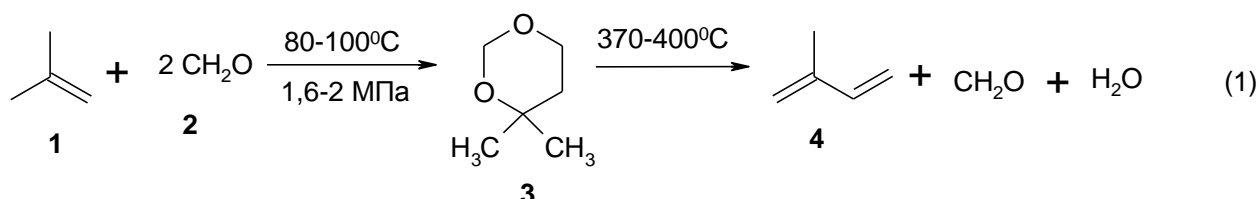
Наименование показателя	ДОФ (ГОСТ 8728)	ДОТФ (Eastman)	Полученный пластификатор
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	0.982-0.986	1.008	0.985
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0.1	0.4	0.5
Температура вспышки, °С, не менее	205	213	198-204
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0.1	0.1	0.2
Число омыления, мг КОН/г	284-290	-	217
Класс опасности	2	4	4

Лабораторные испытания образца ДОТФ в рецептуре кабельного пластика показали, что полученный пластификатор в сравнении с ДОФ:

- повышает термостабильность,
- повышает текучесть расплава,
- улучшает стойкость пластика к старению.

## 10.2 Пластификатор на основе отходов производства изопрена

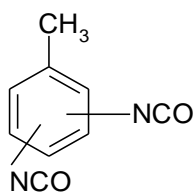
При производстве изопрена **4** из изобутилена **1** и формальдегида **2** на стадии получения 4,4-диметил-1,3-диоксана **3** (схема 1) образуется высококипящий побочный продукт (далее ВПП), который представляет собой смесь диоксановых спиртов, их эфиров и формалей.



Фракция с температурой кипения 115-160°C при 5-10 мм рт.ст., содержащая смесь диоксановых спиртов, их эфиров и формалей, выделяемых из ВПП, известна как флотореагент-оксаль. После дополнительной отгонки диоксановых спиртов из флотореагент-оксаля получают пластификатор ЭДОС, который используют в составе полиуретановых и поливинилхлоридных композиций в производстве линолеума, обувных пластикаторов, клеенки, искусственных кож и других материалов.

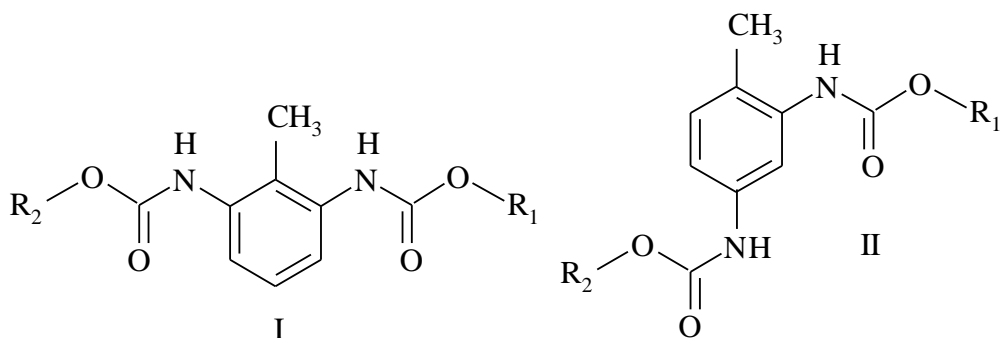
Пластификатор ЭДОС и флотореагент-оксаль представляют собой прозрачную маслянистую жидкость от желтого до коричневого цвета с характерным запахом. Основной их недостаток обусловлен присутствием свободных диоксановых спиртов, благодаря которым пластификатор обладает повышенной летучестью и низкими термическими характеристиками (температура вспышки, термостабильность, устойчивость к термоокислительной деструкции). По этим важнейшим характеристикам флотореагент-оксаль или ЭДОС в значительной мере уступают фталатным пластификаторам и не могут использоваться в поливинилхлоридных композициях как самостоятельный пластификатор, поскольку не обеспечивают достаточного уровня эксплуатационных свойств полученных материалов по таким показателям как термостабильность, жесткость, морозостойкость и экологичность. Поэтому данные продукты применяют только в качестве вторичного пластификатора (в количестве 5-30 мас.% от первичного пластификатора) в сочетании, например, с диоктилфталатом или другими сложноэфирными пластификаторами.

Для улучшения качества флотореагент-оксаля или ЭДОСа предложен способ связывания диоксановых спиртов толуилендиизоцианатом (Патент РФ 2456313, 2011).



Толуилендиизоцианат

В результате реакции толуилендиизоцианата с диоксановыми спиртами образуется смесь симметричных (I) и несимметричных (II) фениленбискарбаматов.



где  $R_1$  и  $R_2$  – (4,4-диметил-1,3-диоксан-5-ил)метил и (2-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил)этил) радикалы.

Для ускорения взаимодействия диоксановых спиртов с изоцианатом используют катализатор – алифатические или ароматические амины. Реакцию проводят, добавляя во флотореагент-оксаль или ЭДОС толуилендиизоцианат в мольном соотношении к диоксановым спиртам 1:2, соответственно. Смесь перемешивают при температуре 100°C в течение 5 минут. Продукт реакции представляет собой однородную прозрачную вязкую жидкость светло-коричневого цвета, имеющую слабый специфический запах.

Полимерная композиция, полученная с использованием такого модифицированного пластификатора, обладает улучшенной термостабильностью, эластичностью, долговечностью за счет отсутствия выпотевания пластификатора и, следовательно, снижения потерь в массе пластика.

При этом полученный пластификатор может быть применен в качестве основного или единственного пластификатора без потери требуемых свойств.

Сравнительные физико-химические свойства пластификатора ДОФ, пластификатора ЭДОС (содержание диоксановых спиртов 15% мас.), флотореагента-оксаля (содержание диоксановых спиртов 28% мас.), и их модифицированных вариантов приведены в таблице 10.

**Таблица 10 – Сравнительные физико-химические свойства пластификатора ДОФ, пластификатора ЭДОС, флотореагент-оксаля и их модифицированных вариантов**

Показатели	ДОФ по ГОСТ 8728-77	Пластификатор "ЭДОС" ТУ 2493-003-13004749-93	Флотореагент-оксаль ТУ 2452-015-48158319-2009	Модифицированный ЭДОС	Модифицированный флотореагент-оксаль
Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость	Прозрачная жидкость от желтого до коричневого цвета	Прозрачная жидкость от желтого до коричневого цвета	Прозрачная жидкость коричневого цвета	Прозрачная жидкость коричневого цвета
Температура вспышки в открытом тигле, °С	205	130-140	130	150	155
Массовая доля летучих примесей, мас. %	0,1	0,6	1-3	0,1	0,2
Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup>	0,99	1,08-1,10	1,02-1,12	1,08	1,1
Кислотное число, мг КОН/г	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1

### **10.3 Пластификатор из отходов спиртового производства и фталевого ангидрида**

Разработан метод получения сложноэфирного пластификатора из сивушного масла – отхода производства этилового спирта – и фталевого ангидрида.

Сивушное масло – прозрачная жидкость от светло-желтого до красноватого цвета. Представляет собой сложную смесь высших спиртов, этилового спирта и воды. При перегонке начало кипения сивушного масла не ниже 87°С. В пределах 120°С должно перегоняться не более 50 мас. % объема.

Содержание основных компонентов в сивушном масле колеблется в зависимости от вида сырья, технологии сбраживания, методов ректификации этилового спирта и способов его экстракции (табл.11).

Таблица 11 – Хроматографический анализ проб сивушного масла

Наименование компонентов	Массовая доля компонентов, %				
	Наименование проб				
	сивушное масло	погон при 120°С	погон при 100°С	кубовый остаток при 120°С	кубовый остаток при 100°С
Этиловый спирт	3,3	11,4	17,1	0,2	0,6
X <sub>1</sub>	2,8	7,9	9,7	1,0	1,4
Изобутиловый спирт	20,7	36,9	40,2	14,0	16,2
Изоамиловый спирт	73,0	43,8	33,0	84,5	81,6
X <sub>2</sub>	0,2	-	-	0,3	0,2
X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub> – хроматографически неопределенные компоненты					

Из данных табл. 11 видно, что наибольший интерес для получения пластификатора представляет кубовый остаток, полученный после перегонки отходов спиртовых производств до 120°С и характеризующийся наибольшим содержанием в исходном сырье изобутилового и изоамилового спиртов.

Процесс получения сложноэфирных пластификаторов осуществляли реакцией этерификации отходов спиртового производства с фталевым ангидридом в присутствии различных катализаторов кислотного (серная кислота, *n*-толуолсульфо кислота) и амфотерного (тетрабутоксититан) типов, которая проводилась при постоянном перемешивании и температуре 130-175°С в течение 5-6 часов.

Свойства и качество полученных продуктов анализировали путем их испытания в стандартных рецептурах бутадиен-нитрильных каучуков. Анализ вулканизационных характеристик, а также физико-механических показателей резиновых смесей и резин показал, что все полученные продукты являются пластификаторами-мягчителями бутадиен-нитрильного каучука, близкими по качеству к дибутилфталату (табл. 12).

Лучший комплекс свойств был получен у резиновых смесей и резин с новым пластификатором, синтезированным в присутствии

тетрабутоксититана: оптимальное соотношение смесь спиртов : фталевый ангидрид 1,5:1, количество тетрабутоксититана 2%.

**Таблица 12 – Сравнительная характеристика основных показателей опытного пластификатора и дибутилфталата в соответствии с ГОСТ 8728-88**

Показатели	ДБФ	Опытный пластификатор
1. Плотность при 20 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>	1045-1049	1033-1042
2. Массовая доля летучих, %	0,3	0,28
3. Температура вспышки, <sup>0</sup> С	168	170
4. Кислотное число, мг КОН/г	0,07	0,07
5. Число омыления, мг КОН/г	399-407	350-360

После проведения анализа физико-механических и технологических свойств резиновых смесей и резин при добавлении полученного пластификатора в сравнении с серийным дибутилфталатом, а также в их комбинациях, установлено, что при полной замене ДБФ новым пластификатором заметно улучшаются их физико-механические и технологические свойства.

Этот факт позволяет применять предлагаемый пластификатор вместо значительно более дорогого ДБФ, таким образом, рационально использовать большие запасы отходов переработки спиртовой промышленности.

#### **10.4 Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама**

При производстве капролактама на стадии окисления циклогексана образуются щелочной и водно-кислый стоки, содержащие смесь моно- и дикарбоновых кислот (в щелочном стоке в виде их натриевых солей). Содержание органических кислот или их солей без учета воды в отходах производства капролактама составляет до 75% в водно-кислых стоках и 46% в щелочных стоках.

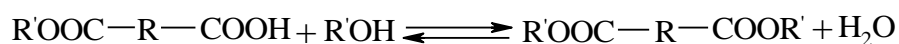
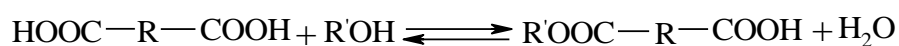
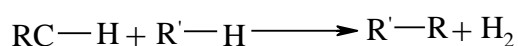
Эти отходы, которые в настоящее время в основном сжигаются, могут служить полноценным сырьем для получения сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот, применяемых для производства пластификаторов (Патент RU № 2171267, 1999 г.).

В таблице 13 представлен состав кислот в стоках.

**Таблица 13 – Карбоновые кислоты в жидких отходах производства**

Кислота	Содержание кислоты, %		
	в водно-кислом стоке	в щелочном стоке, выделено с помощью	
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Уксусная	6,88	2,09	2,5
Масляная	0,28	2,08	2,6
Валериановая	0,11	10,88	10,1
Капроновая	0,33	9,44	9,2
Гидроксикапроновая	3,24	10,9	13,6
Щавелевая	1,79	1,13	0
Янтарная	2,18	2,30	3,0
Глутаровая	9,41	13,35	8,5
Адипиновая	75,77	47,85	50,5

Процесс этерификации смеси органических кислот, выделенных из щелочного и водно-кислого стоков (температура 145°C; соотношение R'OH : RCOOH = 3 : 1) проводят амиловыми спиртами в присутствии кислотных катализаторов — ортофосфорной или серной кислоты:



При использовании в качестве катализатора серной кислоты 95-99%-ная конверсия достигается за 40-50 мин для смеси кислот, выделенных из щелочного стока, и за 80-90 мин для кислот, выделенных из водно-кислого стока. Разницу в скоростях можно объяснить более высоким содержанием

монокарбоновых кислот в щелочном стоке. Полученный продукт содержит до 7% легколетучих эфиров.

Далее этерификат нейтрализуют разбавленным раствором соды для удаления непрореагировавших кислот и промывают водой. Отработанный содовый раствор и промывная вода утилизируются. Нейтральный этерификат подвергают ректификации. Получают фракцию легких эфиров, спиртовую фракцию (непрореагировавшие спирты, их возвращают в процесс этерификации) и смесь сложных эфиров — готовый пластификатор.

В таблице 14 представлены сравнительные характеристики полученного пластификатора с известными промышленными пластификаторами.

**Таблица 14 – Физико-химические свойства пластификаторов для ПВХ композиций**

Показатель качества	Пластификатор, полученный из отходов	Пластификаторы, применяемые в промышленности				
		ДФФ	ДОФ	Диоктил-адипинат	ЭДОС 1 сорт	ЭДОС 2 сорт
Молекулярная масса	235-256	273,3	390,6	370,5	-	-
Температура вспышки в открытом тигле, °С	175-180	170	205	190	150	130
Кислотное число, мг КОН/г	0,28	0,02	0,05	-	0,1	0,25
Температура застывания, °С	-60	-50	-55	-	-35	-40
Относительная плотность (при 20°С)	1,024-1,030	1,045-1,049*	0,982-0,986*	0,923-0,93*	-	-
ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/см <sup>3</sup>	10	0,5	1,0	10	10	10
Класс опасности	4	2	2	4	3	3

\* Данные по ГОСТ 8728-77 «Пластификаторы. Технические условия».

По ряду показателей — температуре вспышки, температуре застывания, ПДК и классу опасности — полученный пластификатор превосходит большинство из применяемых в промышленности.



В этом производственном процессе побочными продуктами являются легкая эфирная фракция и растворы солей — сульфата или монофосфата натрия (в зависимости от кислоты, вводимой на стадии нейтрализации щелочного стока).

Очищенный от органических примесей и выделенный из раствора сульфат натрия удовлетворяет требованиям ГОСТ 21458-75 на товарный сульфат натрия I сорта, используемый для приготовления композиций синтетических моющих средств.

Из монофосфата натрия, получаемого при нейтрализации щелочного стока ортофосфорной кислотой, была наработана партия триполифосфата натрия, который соответствует нормам для продукта I сорта, предназначенного для горно-добывающей промышленности.

Легкая эфирная фракция, содержащая эфиры монокарбоновых кислот и спиртов  $C_5$ , может быть использована в качестве компонента растворителей лакокрасочных материалов.

## 11 РЕГЕНЕРАЦИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ ОТХОДОВ ПВХ

Вторичная переработка промышленных отходов ПВХ материалов методами химической регенерации приобретает особое значение в современных условиях, так как позволяет получить значительную экономию энергии (до 80%) и ценного химического сырья.

Можно выделить три основных направления в использовании отходов ПВХ:

- переработка отходов в линолеум, искусственные кожи и пленочные материалы;
- химическое восстановление ПВХ-композиций с регенерированием пластификаторов и ПВХ-порошка;
- использование отходов в различных полимерных композициях.

При химическом восстановлении отходов ПВХ-материалов с последующим разделением на полимер и пластификаторы можно утилизировать любой тип отходов, в том числе различные пленки, листовые материалы, обивочные, галантерейные, обувные и другие искусственные кожи.

Способ состоит из следующих стадий:

- 1) измельчения отходов, обработки их в полярном растворителе в течение времени, достаточного для полного растворения полимера;
- 2) фильтрации полученной смеси и отделения фильтрата, содержащего полимер, от твердого осадка, содержащего нерастворимые компоненты отходов;
- 3) осаждения полимера из раствора добавлением ненасыщенного углеводорода, имеющего более низкую температуру кипения, чем использованный растворитель, или смеси указанного углеводорода и алифатического спирта с  $C_1-C_4$ ;
- 4) восстановления осажденного полимера или сополимера.

Разрезанные отходы измельчают на мелкие кусочки размером около 3 мм. Затем 40 массовых частей отходов обрабатывают в 100 массовых частях растворителя или смеси растворителей при температуре 50°C. Применяемые растворители должны в неограниченном объеме смешиваться с водой. Для этого могут быть использованы: формамид, диметилформамид, ацетамид, гексаметилтриамид фосфора, диметилсульфоксид.

Готовый раствор фильтруется на центрифуге. Фильтрат, содержащий все растворенные ингредиенты, при быстром перемешивании обрабатывается органическими растворителями — алифатическими (например, гексан, октан, нонан, керосин) или циклическими углеводородами или их смесью с алифатическими спиртами (метиловым, этиловым). Полученный осадок содержит в основном ПВХ, термостабилизатор, смазки и пигменты. Пластификатор, термостабилизатор и антиоксидант остаются в растворе. Органическая жидкость отгоняется на последней стадии путем дистилляции, после которой остается смесь пластификатора и растворителя. Смесь разделяют перегонкой.

На рисунке 31 представлена схема восстановления пластификатора ДОФ из отходов кабеля (патент US 4909868, 1990 г.). Кабельное покрытие содержит 20-25% мас. пластификатора ДОФ. Для экстракции выбирают галогенированный растворитель, который является негорючим веществом, хорошо растворяющим ДОФ. Пластификатор извлекают выпариванием растворителя. В результате получают смесь пластификатора(-ов) с другими добавками (например, стабилизаторы).

Еще один способ восстановления пластификатора – нагревание ПВХ до температуры от 250 до 500°C в отсутствие кислорода. Это позволяет получить низкохлористые углеродсодержащие остатки, пластификатор и хлористый водород (патент US 5464876, 1995 г.). На рис. 32 показана промышленная установка для этого процесса.



Рисунок 31 – Восстановление пластификатора из лома кабелей

## 12 БУДУЩЕЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

По нормативным материалам фталаты обычно считают безопасными для применения в большинстве областей. Однако будущее пластификаторов связано с вопросами их влияния на здоровье человека и защиты окружающей среды. Основной проблемой в мономерных пластификаторах является то, что они химически не связаны с полимером и при определенных условиях способны покинуть полимер. Чем более эффективен пластификатор в придании эластичности ПВХ, тем выше его склонность к миграции. Процесс выделения пластификатора из полимерной системы медленный. Исследования геомембран (пленок для укрывания почвы) и кровли из ПВХ показали, что после 20 лет службы более 50% пластификатора остается на месте.

Многие из таких продуктов могут служить долгие годы. Виниловая футеровка бассейнов может служить более 10 лет. Здесь доминирующим процессом нарушения работы является разложение под действием УФ или под действием химических или биологических факторов, а не потеря пластификатора (хотя и это может внести свой вклад). Электропроводка из ПВХ может служить до 40 лет и более, так как в основе системы пластификаторов находятся стабильные пластификаторы.

Для тех областей применения, где невозможно использование фталатов, имеются в распоряжении терефталаты, цитраты, бензоаты, адипаты, азелаинаты, тримеллитаты, фосфаты, полимерные пластификаторы и другие.

Любой новый пластификатор, появляющийся на рынке, должен проходить дорогое и длительное испытание для подтверждения безопасности его возможного применения. Десятки миллионов долларов были израсходованы в последние годы на исследование безопасности ДОФ, ДИНФ и ДИДФ.

К настоящему времени в качестве пластификаторов предложено более 30 тыс. веществ, однако из всего спектра предложенных соединений

доминирующее положение занимают все еще фталаты, т.к. обладают наиболее благоприятной ценой и оптимальными пластифицирующими свойствами. Если будущие законодательные акты будут ограничивать использование фталатов в большинстве областей, то можно ожидать, что выбор альтернативного пластификатора приведет к получению более дорогих и возможно менее качественных изделий из эластичного ПВХ. Такое изменение откроет дополнительные возможности для замены эластичного ПВХ альтернативными пластиками.

Сравнительные токсикологические характеристики пластификаторов изучали более 30 лет в США и Европе. Вначале в центре исследований были ДОФ и ДООА вследствие их широкого применения во многих областях, включая пищевые пленки и медицинские устройства из пластифицированного ПВХ; затем исследованию были подвергнуты и другие фталаты. В последние годы была разработана обширная база данных по фталатам. Европейская торговая ассоциация, Европейская Федерация Химической Промышленности (CEFIC) обобщила информацию, включая многочисленные независимые обзоры, с точки зрения влияния пластификаторов на здоровье человека и окружающую среду. Все эти обзоры подтверждали безопасность применения фталатов там, где их использовали. Однако вопрос о безопасности фталатов и особенно ДОФ до сих пор остается дискуссионным и единого мнения учеными не достигнуто. Европейские исследователи пришли к выводу, что ДОФ токсичен, и это повлекло запрет на производство и продажу в Европе детских игрушек и некоторых предметов повседневного спроса из материалов с использованием ДОФ. Американские же ученые считают использование ДОФ в пластиках безопасным.

Одним из основных вопросов потребителей является вопрос: «Вызывают ли фталаты рак?». Американские ученые считают, что у человека не вызывают. Начало этому исследованию было положено в 1982 г. Национальной программой токсикологии (NTP) США, где установили,

что воздействие высоких доз ДОФ привело к росту заболеваемости раком печени у грызунов; причем было сделано заключение о том, что ДОФ «умеренно воздействует» на заболевание раком человека. Международное агентство по исследованию рака (IARC) назвало ДОФ «возможным канцерогеном» (поэтому IARC переквалифицировала ДОФ на вещество «не классифицируемое по канцерогенности для человека»). За последние 20 лет этот вопрос ставили во многих исследованиях, изучая механизм развития рака у грызунов и применимость некоторых предложенных механизмов к человеку. Был сделан вывод о том, что хотя фталаты могут вызывать рак у грызунов, механизм, по которому это происходит, не относится к человеку. Этот вывод был одобрен IARC и ЕС. Фталаты не генотоксичны, не эстрогенны *in vitro* и не вызывают астму. Отмечены репродуктивная токсичность и неблагоприятное воздействие на внутриутробное развитие как реакция на высокие дозы ДОФ, назначенные крысам во время беременности. Однако таких эффектов не наблюдали с высокомолекулярными фталатами (например, ДИНФ); не отмечено этого и у приматов, получавших предельно высокие дозы. В связи с тем, что механизм этих эффектов неизвестен, восприимчивость человека остается спорной. Фталаты мало влияют на экологию, так как они быстро разлагаются.

В 1993 г. промышленность производства игрушек и Комиссия по безопасности продуктов потребления США (CPSC) согласились, что ДОФ должен быть исключен из состава для мягких игрушек, которые может прогрызть зубами ребенок. В качестве меры предосторожности производители игрушек удалили все фталаты из таких изделий. В декабре 1998 года, после просьбы о запрете на все виниловые игрушки, CPSC выпустила отчет по ДИНФ, в котором утверждалось, что «риск для детей очень мал». Комиссия CPSC рекомендовала провести дополнительное исследование и образовала Консультационную группу по хронической опасности (CHAP) для изучения имеющихся научных данных по фталатам. В

отчете этой консультационной группы, изданном в 2001 г., установлена степень риска поражения» для большинства детей от минимального до нулевого. В отчете указано, что возможен риск для детей, кто в течение длительного периода времени каждый день держал во рту дольше 75 минут в день игрушки из эластичного ПВХ с ДИНФ.

В сентябре 2002 г., спустя пять лет после исследования, комиссия выпустила отчет, в котором установлено, что дети, которые держали во рту игрушки с пластификатором ДИНФ, «не показали существования риска для здоровья» и отказалась от ходатайства о запрещении виниловых игрушек. Кроме того, комиссия CPSC установила, что «если ДИНФ должен быть заменен в изделиях для детей, то следует рассмотреть и возможный риск от заменителя. Менее прочные или более хрупкие пластики могут сломаться и представить опасность удушения».

Европейская Комиссия уделила фталатам еще большее внимание: 13 апреля 2006 г., спустя 10 лет после обзора и анализа проведенных исследований, комиссия опубликовала свои результаты для ДИНФ и ДИДФ. Был сделан вывод, что они не представляют риска для потребителя (взрослых, детей и новорожденных) при вдыхании, контакте с кожей или проглатывании, в связи с чем нет необходимости в дополнительных мерах регулирования применения ДИНФ и ДИДФ. Что касается ДОФ, то было установлено, что он безопасен в том виде, в котором используется в настоящее время, и для обычного населения никаких мер предосторожности не требуется; однако воздействие ДОФ на новорожденных может стать предметом рассмотрения.

Аналогичные результаты были опубликованы в 2003 г. центром Национальной токсикологической программы (NTP) по оценке риска для репродуктивной функции человека (CERHR). Сообщается, что риск от ДИНФ и ДИДФ «минимален» или «незначителен». ДОФ также обладает минимальным риском для обычного населения; однако существуют серьезные



беспокойства о воздействии на новорожденных и детей младшего возраста, а также на плод мужского рода у беременных женщин.

Воздействие различных фталатов на человека было исследовано Центром по контролю заболеваний и их предотвращению (CDC) в трех различных программах испытаний и было установлено, что воздействие фталатов, содержащихся в пластике на большинство населения гораздо ниже значений, найденных в исследованиях отрицательного воздействия этих веществ на крыс.

Законодательство ЕС запретило применение трех фталатов — ДОФ, дибутилфталата (ДБФ) и бутилбензилфталата (ББФ) — в производстве игрушек и дополнительно запретило использовать три пластификатора — ДИНФ, ДИДФ и ДнОФ — в игрушках для младенцев, которые ребенок может взять в рот.

Таким образом, установлена безопасность применения фталатов для большинства областей использования, однако споры продолжаются, и точка пока не поставлена.

Ожидается, что тенденция замещения ДОФ на ДИНФ или ДИДФ в дальнейшем будет усиливаться. Интерес к другим классам пластификаторов со сбалансированными эксплуатационными характеристиками также продолжает расти. Цитраты, новые полимерные пластификаторы, сложные эфиры циклогексаноатов и бензоатов продвигаются не только благодаря своей стоимости и действию, но и благодаря своей «нефталатной» природе.

В последнее время большое внимание уделяется ди-2-этилгексилтерефталату (ДОТФ) как наиболее перспективному заменителю ДОФ, благодаря аналогичным пластифицирующим свойствам при сравнимой стоимости. На рынке ДОТФ продвигается со сменой торговой марки на «неортофталат». Проводящиеся за рубежом исследования токсичности и влияния ДОТФ на здоровье показывают его безопасность, отсутствие канцерогенности. Немаловажным аргументом в пользу ДОТФ является

доступность сырья – терефталевой кислоты и 2-этилгексанола. Технология получения ДОТФ осложняется плохой растворимостью терефталевой кислоты в 2-этилгексаноле, что увеличивает длительность процесса, образованием больших объемов реакционной воды (при этерификации терефталевой кислоты в реакции выделяются две молекулы воды, а в случае фталевого ангидрида при получении ДОФ – одна). Все это ведет к увеличению энергозатрат и себестоимости продукта, поэтому ведутся исследования по интенсификации процесса, поиску новых эффективных катализаторов, использованию более дешевого сырья (например, побочных продуктов производства очищенной терефталевой кислоты, отходов ПЭТФ), усовершенствованию технологического оформления.

Однако на сегодняшний день ДОФ и в меньшей степени ДИНФ и ДИДФ остаются основными пластификаторами ПВХ. В отсутствие специфичных требований со стороны защитников окружающей среды и введения новых норм вряд ли в ближайшем будущем новые пластификаторы смогут заменить их немалые объемы. Возможно, будущие разработки будут направлены на внедрение новых полимеров, которые медленно начнут вытеснять эластичный ПВХ, главный потребитель пластификаторов, из основных направлений его применения.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тиниус К. Пластификаторы. Пер.с нем.М.-Л.: Химия, 1964.- 916 с.
2. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров.- М.: Химия, 1982. – 200 с.
3. Лебедев Н.Н., Монаков В.Ф., Швец М. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1975.- 478 с.
4. Поливинилхлорид / Под ред. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Пер. с англ. под ред. Заикова Г.Е. – СПб: Профессия, 2007. - 728 с.
5. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / Под ред. Гроссмана Р. Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В. В. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 608 с.
6. Wyruch G. Handbook of Plasticizers-William Andrew, 2012. - 748 p.
7. Цвайфель Х., Маер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / Пер. с англ. 6-го изд. под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова — СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. — 1144 с.
8. Бобович Б.Б. Переработка промышленных отходов. Учебн. для вузов. - М.: «СП Интернет Инжиниринг», 1999. – 445 с.
9. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Калимгулова А.М. и др. Исследование применения технической терефталевой кислоты обводненной (ТТФК) в процессе получения пластификатора диоктилтерефталата (ДОТФ). // Башк. хим. журн. – 2013 – Т.20, №4 – с.95.
10. Гребенникова О.И. Разработка синтеза сложноэфирных пластификаторов из отходов химической промышленности и спиртового производства, их исследование в резиновых смесях и резинах : дисс. .. канд. техн. наук .- Воронеж, 2004.-102 с.
11. Леванова С. В., Герасименко В. И., Глазко И. Л. и др. Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2006. - № 3 – с.37.