МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИБУТОКСИЭТИЛАДИПИНАТОВ

А.К. Мазитова, Г.К. Аминова, И.Н. Вихарева*

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Modeling the Kinetic Regularities of the Preparation of Dibutoxyethyl Adipates

A.K. Mazitova, G.K. Aminova, I.N. Vikhareva

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

Abstract

Additives are important components of PVC composites, providing polymer modification and retention of its properties throughout the entire period of operation. The development and application of environmentally friendly adipate plasticizers is urgent. The article presents the results of kinetic studies of the esterification of adipic acid with ethoxylated n-butanol of varying degrees of ethoxylation. The effect of various catalysts on the yield of the target ester and the degree of ethoxylation on the rate of the esterification reaction was studied. A mathematical model of the kinetics of the process of obtaining dibutoxyethyl adipates of various degrees of ethoxylation has been developed, which makes it possible to predict the technological indicators of the efficiency of the acid catalyst and the effect of the degree of ethoxylation of the alcohol used.

Keywords:

Adipate plasticizer;
Kinetics;
Mathematical model;
Polyvinyl chloride;
Prediction;
Esterification.

© 2021 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

1. Введение

Постоянный рост производства поливинилхлорида способствует разработке и подбору эффективных добавок, без использования которых невозможно переработать и эксплуатировать полимерные изделия [1–2]. К подобным вспомогательным веществам относятся пластификаторы, свето-, термо- и механохимические стабилизаторы, смазки, наполнители и другие функциональные добавки [3–4].

Наибольшее количество по объему ввода в ПВХ-композицию составляют пластификаторы. Пластификаторы, как добавки для получения полимерных материалов, впервые были использованы в 1800-х гг. Первыми используемыми пластификаторами были эфиры фосфорной кислоты, которые характеризуются наилучшей совместимостью с поливинилхлоридом [5–7]. Основная часть крупнотоннажных пластификаторов была разработана в течение последних семидесяти лет.

В настоящее время фталатные пластификаторы лидируют в ежегодных объемах продаж, что связано с их незаменимыми характеристиками, которые данные добавки придают поливинилх-

лоридным композициям и изделиям на их основе [8]. Однако исследования воздействия фталатных пластификаторов на окружающую среду и человека выявили их негативное влияние, что способствовало отказу от их применения в некоторых материалах, а также запрету в ряде стран по использованию диоктилфталата в производстве полимерных композитов [8–9]. Для замены добавок данного типа ведутся разработки нефталатных пластификаторов. Предлагаемые альтернативы не полностью обеспечивают желаемые эксплуатационные свойства ПВХ-композициям. По этой причине поиск нетоксичных соединений, удовлетворяющих необходимым требованиям продолжается [10–13].

Таким образом, принимая во внимание проблемы охраны окружающей среды, санитарии и техники безопасности, связанные со многими традиционными пластификаторами, сохраняется потребность в нефталатных пластификаторах, обеспечивающих широкий спектр применения ПВХ-материалов [14].

Известно несколько способов синтеза сложных эфиров: взаимодействие карбоновых кислот со спиртами, ангидридами или хлорангидридами (этерификация) и переэтерификация [15]. Однако промышленное применение способа обу-

*E-mail: irina.vikhareva2009@yandex.ru
<http://dx.doi.org/10.5510/OGP2021SI200597>

словлено его технологичностью, а также наличием сырьевых ресурсов и их стоимостью [16].

В связи с этим в данной работе описано изучение кинетических закономерностей синтеза сложных эфиров адипиновой кислоты и оксиэтилированных спиртов с целью проведения реакции этерификации в условиях, обеспечивающих максимальный выход целевого эфира и меньшую продолжительность синтеза.

2. Материалы и методы

2.1. Исходные материалы

Адипиновая кислота (чистота 99.8%) приобретена в Radici Group, Selbitz-Hochfranken, Bavaria, Germany. Бутанол (чистота 99.7%) приобретен в ООО «Рearус» (г. Москва, Россия). Окись этилена представляет собой белое твердое вещество с содержанием основного вещества 98.2%, закуплено на ЗХК ЭКОТЕК (г. Москва, Россия). Гидроксид натрия был приобретен в ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак, Россия), представляет собой твердое вещество белого цвета с содержанием основного вещества 98.2%. П-Толуолсульфокислота приобретена в Компонент-Реагент (г. Москва, Россия), это белое твердое вещество с содержанием основного вещества 95%. Толуол произведен ПАО АНК «Башнефть» (г. Уфа, Россия). Это бесцветная жидкость с характерным запахом, содержание основного вещества 99%.

2.2. Методы синтеза

2.2.1 Синтез оксиэтилированного *n*-бутанола разной степени оксиэтилирования

В круглодонный химический реактор, оборудованный термометром, магнитной мешалкой, обратным холодильником и специальным устройством для ввода этиленоксида в подготовленную реакционную массу, загружают 1 моль бутанола и катализатора – гидроксида натрия (0.1 % масс.).

Реакционную смесь нагревают до 110 °С и осуществляют продувание азотом для удаления воздуха. Затем постепенно вводят расчетное количество этиленоксида. Необходимую скорость подвода этиленоксида регулируют соответствующим образом, чтобы не вступивший в химическую реакцию оксид конденсировался в обратном холодильнике и возвращался в химический реактор без захлебывания. После подачи всего необходимого количества этиленоксида температуру реакционной смеси поддерживают еще 1-1.5 ч и затем постепенно охлаждают до комнатной температуры.

Катализатор нейтрализуют расчетным количеством серной кислоты, полученную массу фильтруют. Затем из реакционной смеси отгоняют легкую фракцию, выкипающую до 50 °С при 10 мм рт. ст.

2.2.2 Синтез дибутоксиэтиладипинатов

В круглодонный химический реактор, оборудованный обратным холодильником с ловушкой

Дина-Старка, термометром и магнитной мешалкой, загружают 150 мл толуола, 1 моль адипиновой кислоты, расчетное количество бутоксиэтанола и катализатор в количестве 1% масс. Реакцию ведут при температуре кипения реакционной массы до образования расчетного количества воды в насадке Дина-Старка. По окончании реакции реакционную смесь охлаждают и выделяют целевой эфир.

2.3. Кинетические исследования реакции этерификации

Кинетические исследования реакции этерификации адипиновой кислоты проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. В колбу загружали необходимое количество кислоты, избыток спирта, растворитель и нагревали до необходимой температуры, добавляли катализатор и начинали отбор проб. Отбор проб осуществляли в интервале времени 0-80 минут.

В отобранных пробах проводили анализ на содержание непрореагировавших карбоксильных групп и анализ эфирного числа по методикам, приведенным в пункте 2.4.

2.4. Методы анализа физико-химических характеристик эфиров

Анализ кислотного числа. Сущность определения заключается в титровании спиртового раствора испытуемого продукта раствором гидроксида калия в присутствии индикатора фенолового красного.

Анализ эфирного числа. Сущность определения заключается в титровании раствором соляной или серной кислот в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания навески пластификатора и раствора гидроксида калия после нагревания в течение 1 часа на кипящей водяной бане.

Установление показателя преломления (*n*) полученных пластификаторов было проведено на рефрактометре ИРФ-22.

Определение плотности пластификаторов было проведено при помощи денсиметра общего назначения.

3. Результаты и обсуждение

Синтез оксиэтилированного *n*-бутанола разной степени оксиэтилирования

Оксиэтилированные алифатические спирты $C_4H_9O(CH_2CH_2O)_nH$ синтезировали взаимодействием спирта C_4H_9OH и оксида этилена при мольном соотношении 1:(1.0...2.8) [17]. Синтез осуществляли до полного расходования оксида этилена (схема 1):

Схема 1. Оксиэтилирование *n*-бутанола

Состав продуктов реакции оксиэтилирования зависит от мольного соотношения спирта и оксида этилена в реакционной массе. С увеличением содержания оксида этилена степень оксиэтилирования полученных спиртов возрастает. Физико-химические свойства синтезированных продуктов приведены в таблице 1.

Таблица 1 Физико-химические свойства бутоксиэтанола разной степени оксиэтилирования			
Показатели	$C_4H_9O(CH_2CH_2O)_nH$		
Степень оксиэтилирования, n	1.0	1.5	2.8
Плотность, d_{4}^{20}	0.9648	0.9761	0.9973
Показатель преломления, n_D^{20}	1.4267	1.4304	1.4386
Молекулярная масса, вычислено	118	140	197
Выход, %	90.5	91.3	91.5
Время реакции, ч	0.5	0.7	1.1

По внешнему виду синтезированные оксиэтилированные алифатические спирты состава $C_4H_9O(CH_2CH_2O)_nH$ представляют собой бесцветные маслянистые жидкости, хорошо растворимые в воде.

Синтез дибутоксиэтиладипинатов

Этерификацию проводили избытком соответствующего спирта при температуре кипения реакционной массы (схема 2). Для удаления выделяющейся в процессе воды синтез проводили в среде азеотропного водовыносителя толуола, реакционную массу барботировали инертным газом [18]. Температура проведения синтеза – 95-110 °С.

где $\text{R}^1 = [\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{C}_4\text{H}_9$; $n = 1.0 \dots 2.8$

Схема 2. Синтез дибутоксиэтиладипинатов

Схема 3. Механизм этерификации

Целевые эфиры получены с выходом не ниже 80%.

Основным методом получения сложных эфиров дикарбоновых кислот является этерификация их спиртами.

Реакция этерификации протекает по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму и выглядит следующим образом (схема 3) [19]:

Лимитирующей стадией всего процесса является взаимодействие протонированной кислоты с молекулой спирта (стадия 2). Скорость реакции в данном случае определяется величиной частичного положительного заряда на атакуемом атоме углерода карбонильной группы, величина которого зависит от характера радикала в молекуле кислоты [20].

Скорость взаимодействия карбоновой кислоты с молекулой спирта возрастает в соответствии с ростом кислотности [21]. Например, муравьиная, щавелевая и пировиноградные кислоты даже без добавления катализатора этерифицируются быстро.

По мере накопления продуктов реакции (сложного эфира и воды), скорость прямой реакции постепенно уменьшается, скорость обратной реакции наоборот возрастает. При наступлении динамического равновесия постоянный состав реакционной смеси обусловлен равными скоростями двух противоположно протекающих процессов [22].

Для уменьшения времени достижения равновесия синтез проводят с использованием катализаторов. Катализаторы протонируют атом кислорода карбоксильной группы, что приводит к увеличению частичного положительного заряда на атакуемом атоме углерода [23-24].

В качестве гомогенных катализаторов применяют кислоты: серная, ортофосфорная, арилсульфокислоты. Для гетерогенного катализа используются ионообменные смолы или цеолиты: КУ-2, КУ-23, Amberlyst 15 и т.д. [25-26].

Преимущества гетерогенных катализаторов обусловлены простотой выделения целевых продуктов от катализатора и отсутствию сточных вод [27-28]. Однако при этом увеличиваются время и температуры процесса, необходимые для получения желаемых выходов продуктов.

Поэтому применение гомогенного катализа для получения сложных эфиров остается весьма актуальным методом, особенно в случае стерически затрудненных фрагментов в молекулах исход-

ных соединений или возникновении индукционных эффектов, уменьшающих скорость процесса.

С целью выбора катализатора для получения симметричных и несимметричных эфиров адипиновой кислоты и оксиэтилированных спиртов была проведена серия экспериментов с использованием бутоксиэтанола при температуре 110°, мольном соотношении адипиновая кислота: спирт, равном 1:2.2, в присутствии катализатора в количестве 1 %масс. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 Изменение концентрации адипиновой кислоты во времени в присутствии разных катализаторов ($t = 110^\circ$, АК: РОН = 1:2.2, $C_{кат} = 1$ %масс.)					
Время, мин	Катализатор				
	без катализатора	H ₃ PO ₄	ZnO	n-TCK	H ₂ SO ₄
0	1	1	1	1	1
2	0.92	0.9	0.74	0.7	0.67
6	0.88	0.86	0.5	0.45	0.4
14	0.85	0.82	0.32	0.25	0.18
20	0.83	0.79	0.26	0.19	0.11
30	0.8	0.75	0.2	0.13	0.07
40	0.77	0.72	0.16	0.1	0.05
50	0.74	0.69	0.13	0.07	0.035
60	0.71	0.66	0.1	0.05	0.028
70	0.68	0.63	0.08	0.035	0.021
80	0.67	0.62	0.07	0.03	0.015

В настоящее время, если имеется достаточно большое количество экспериментальных данных (табл.1), то можно воспользоваться программным обеспечением на ПК и подобрать функцию, которая бы хорошо описывала наблюдаемую кинетическую кривую $C(\tau)$. Найденная нами функция имеет вид:

$$C(\tau) = a_4\tau^3 + a_3\tau^2 + a_2\tau + a_1, \quad (1)$$

где τ – время, мин; $C(\tau)$ – функциональная зависимость концентрации от времени или кинетическое уравнение реакции, моль/л; a_1, a_2, a_3, a_4 – коэффициенты модели, рассчитанные методом наименьших квадратов (табл. 3).

Коэффициент детерминации R^2 показывает насколько хорошо коррелирует концентрация адипиновой кислоты и время. Из таблицы 3 следует, что расчётное значение коэффициента детерминации составило 0.99. Это говорит о том, что модели (1) на 99% соответствуют изучаемым процессам и достаточно достоверно их описывают. Построенные закономерности – кинетические уравнения (1) применимы не только для прогноза поведения процесса в любой момент времени, но и для изучения механизма протекания реакции. Одним из важных параметров в химической кинетике, характеризующий механизм протекания реакции является скорость химической реакции и ее зависимость от концентраций реагентов.

Скорость химической реакции $W(\tau)$ найдем как дифференциал $C(\tau)$ по времени τ , т.е. кинетическое уравнение зависимости скорости реакции от концентрации примет вид:

$$W(\tau) = -dC(\tau)/d\tau \quad (2)$$

или

$$W(\tau) = 3a_4\tau^2 + 2a_3\tau + a_2 \quad (3)$$

где $W(\tau)$ – скорость химической реакции, моль/(л·мин); a_2, a_3, a_4 – коэффициенты кинетических уравнений (1). На рисунке 1 представлена рассчитанная по (2) величина средней скорости протекания реакции при различных катализаторах.

Анализ экспериментально полученных данных (табл.1) показал, что скорость протекания реакции при использовании в качестве катализатора серной кислоты и *n*-толуолсульфокислоты, а также наблюдаемая конверсия адипиновой кислоты максимальны.

Сравнение полученных экспериментальных данных в одинаковых условиях для катализаторов разной кислотности показало, что скорость самокатализируемой реакции этерификации адипиновой кислоты бутоксиэтанолом (степень оксиэтирования $n = 1$) незначительна. Скорость при использовании в качестве катализатора серной кислоты и наблюдаемая конверсия адипиновой кислоты максимальны.

Однако при использовании в качестве катализатора *n*-толуолсульфокислоты выход целевого продукта после выделения и очистки максимальный.

Выбор спирта для получения сложного эфира влияет на технико-экономические показатели процесса, эксплуатационные характеристики получаемого продукта и определяет области его применения.

Для сравнительной оценки реакционной способности оксиэтилированных спиртов разной степени оксиэтирования в реакции этерификации адипиновой кислоты проведена серия опытов при температуре 110°, мольном соотношении адипино-

Таблица 3					
Коэффициенты кинетического уравнения (1) изменения концентрации адипиновой кислоты во времени в присутствии разных катализаторов					
Катализатор	Параметры функциональной зависимости (1)				Коэффициент детерминации
	a_4 , моль/л·мин ³	a_3 , моль/л·мин ³	a_2 , моль/л·мин ³	a_1 , моль/л·мин ³	
без катализатора	-0.0003	0.006	-0.0702	1.0526	0.99
H ₃ PO ₄	-0.0003	0.007	-0.0856	1.0653	0.99
ZnO	-0.0018	0.0466	-0.412	1.372	0.99
n-TCK	-0.0021	0.0539	-0.4637	1.4142	0.99
H ₂ SO ₄	-0.0026	0.0646	-0.5316	1.4768	0.99

Таблица 4			
Изменение концентрации адипиновой кислоты во времени с участием бутоксиэтанола разной степени оксиэтилирования			
Время, мин	Концентрация адипиновой кислоты в реакционной массе, моль/л		
	n , степень оксиэтилирования		
	1	1.5	2.8
0	1	1	1
2	0.85	0.75	0.70
6	0.67	0.50	0.45
14	0.45	0.3	0.25
20	0.37	0.23	0.19
30	0.30	0.18	0.14
40	0.25	0.14	0.10
50	0.21	0.11	0.07
60	0.18	0.08	0.05
70	0.15	0.07	0.035
80	0.13	0.062	0.03

Рис. 2. Средние значения скорости протекания реакции с участием бутоксиэтанола разной степени оксиэтилирования

Рис. 3. Состав реакционной массы этерификации адипиновой кислоты бутоксиэтанолом в присутствии n-TCK ($t = 110^\circ$, АК:спирт = 1:2.2, $C_{кат} = 1$ %масс.)

вая кислота : бутоксиэтанол разной степени оксиэтилирования ($n = 1.0; 1.5; 2.8$) = 1:2.2 в присутствии катализатора n-TCK в количестве 1 % масс. (табл.4).

С целью анализа полученных данных (табл.4) были также построены кинетические уравнения зависимости изменения концентрации адипиновой кислоты от времени с участием бутоксиэтанола разной степени оксиэтилирования, вид которых соответствует (1). Результаты расчётов представлены в таблице 5.

Средние значения скорости этерификации при изменении молекулярной массы оксиэтилированного спирта рассчитаны по полученной функциональной зависимости (3) и представлены на рисунке 2.

Бутоксиэтанол разной степени оксиэтилирования (n):

Существенное влияние на скорость процесса оказывают стерические факторы: с увеличением объема алкильных групп у карбоксильного атома углерода и в молекуле спирта скорость реакции падает. Применение разветвленных радикалов у α -углеродного атома в алифатических кислотах приводит к получению продуктов с низкими выходами. При увеличении длины углеводородного радикала также наблюдается понижение скорости этерификации [18].

При выборе исходного спирта необходимо учитывать, что чем больше длина его углеводородной цепи, тем выше молекулярная масса целевого продукта; что способствует получению пластификаторов с низкой летучестью и повышенной температурой вспышки. Однако с увеличением длины спиртовой составляющей эфира совместимость его с ПВХ уменьшается и в процессе эксплуатации готового изделия наблюдаются миграционные потери пластификатора. Кроме того, применение высокомолекулярных спиртов в реакциях этерификации негативно отражается на скорости процесса.

Известно, что реакция этерификации адипиновой кислоты протекает через промежуточное образование моноэфира. Константы диссоциации адипиновой кислоты первой и второй ступени близки ($K_1 = 5.5 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 5.01 \cdot 10^{-6}$). Поэтому образующийся моноэфир вступает в реакцию с очередной молекулой спирта, что приводит к образованию диэфира (рис. 3).

Дибутоксиэтиладипинаты – маслянистые жидкости желтоватого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях, но не растворимые в воде. Основные свойства полученных адипинатов приведены в таблице 6.

Из полученных результатов видно, что с уве-

личением степени оксиэтилирования в интервале $n = (1...2.8)$ показатель преломления и плотность полученных дибутоксиэтиладипинатов повышаются. Температура застывания полученных сложных эфиров с увеличением степени оксиэтилирования в интервале $n = (1...2.8)$ немного понижается.

Таблица 5 Коэффициенты кинетического уравнения (1) изменения концентрации адипиновой кислоты во времени с участием бутоксиэтанола разной степени оксиэтилирования					
Степень оксиэтилирования, n	Параметры функциональной зависимости (1)				Коэффициент детерминации
	a_4 , моль/л·мин ³	a_3 , моль/л·мин ³	a_2 , моль/л·мин ³	a_1 , моль/л·мин ³	R ²
1	-0.0021	0.0538	-0.4623	1.4121	0.99
1.5	-0.0018	0.0469	-0.4215	1.3888	0.99
2.8	-0.0008	0.0248	-0.2862	1.2903	0.99

Таблица 6 Физико-химические свойства дибутоксиэтиладипинатов				
Показатели	Дибутоксиэтиладипинаты			ДОА
№ соединения	1	2	3	
Степень оксиэтилирования бутанола, n	1.0	1.5	2.8	
Плотность, d^{20}_4	1.000	1.005	1.020	0.9270
Показатель преломления, n^{20}_d	1.4440	1.4470	1.4519	1.4470
Кислотное число, мг КОН/г	0.2	0.2	0.2	0.07
Эфирное число, мг КОН/г	321	286	220	300
Молекулярная масса, вычислено	346	390	504	370
Температура застывания, °С	-37.1	-38.5	-39.8	-70
Выход, %	87.2	87.8	87.5	-

Выводы

Разработаны кинетические закономерности этерификации адипиновой кислоты с учетом влияния действия катализатора и степени оксиэтилирования применяемого спирта. Статистическую значимость построенных моделей подтвердил рассчитанный коэффициент детерминации, что доказывает их достоверность и соответствие изучаемым процессам. Полученные кинетические уравнения применимы не только для прогноза поведения процесса в любой момент времени, но и для изучения механизма протекания реакции этерификации адипиновой кислоты оксиэтилированным *n*-бутанолом разной степени оксиэтилирования.

Литература

1. Wypych, G. (2004). Handbook of plasticizers. *ChemTec Publishing*.
2. Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., et al. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*.
3. Schiller, M. (2017). Additives to PVC. Composition, properties, application. *Moscow: Profession*.
4. Stipek, J., Daoust, H. (2012). Additives for plastics. *Springer Science & Business Media*.
5. Wilkes, C. E., Summers, J. W., Daniels, C. A., Berard, M. T. (2005). PVC handbook. *Cincinnati: Hanser Publications*.
6. Godwin, A.D. (2017). Plasticizers/applied plastics engineering handbook. *Elsevier*.
7. Chanda, M., Roy S. K. (2006). Plastics technology handbook. *CRC Press*.
8. <https://www.plasticisers.org/plasticisers/>
9. White, S. R., Moore, J. S., Sottos, N. R., et al. (2014). Restoration of large damage volumes in polymers. *Science*, 344, 620-623.
10. Дадашов, И. Ф., Лобойченко, В. М., Стрелец, В. М. и др. (2020). Об экологических характеристиках огнетушащих веществ, используемых при тушении нефти и нефтепродуктов. *SOCAR Proceedings*, 1, 79-84.
11. Ягафарова, Г. Г., Сухарева, Ю. А., Леонтьева, С. В. и др. (2018). Очистка малых рек, загрязненных отходами нефтехимических предприятий. *SOCAR Proceedings*, 2, 82-86.
12. Вихарева, И. Н., Зарипов, И. И., Кинзябулатова, Д. Ф. и др. (2020). Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Часть I. *Нанотехнологии в строительстве*, 12(6), 320-325.
13. Vikhareva, I. N., Buylova, E. A., Yarmuhametova, G. U., et al. (2021). An overview of the main trends in the creation of biodegradable polymer materials. *Journal of Chemistry*, 24, 1-15.
14. Shirali, I. Y. (2020). Overview of biofuel as an alternate energy source: current status and future prospects. *SOCAR Proceedings*, 3, 165-173.
15. Carey, F. A., Sundberg, R. J. (2007). Advanced organic chemistry: Part A: Structure and mechanisms. *New York: Springer Science & Business Media*.
16. Weissmehl, K., Arpe, H.-J. (2008). Industrial organic chemistry. *Weinheim: John Wiley & Sons*.
17. Mazitova, A. K., Vikhareva, I. N., Aminova, G. K. (2021). Designing of green plasticizers and assessment of the effectiveness of their use. *Polymers*, 13, 1761.
18. Vikhareva, I. N., Aminova, G. K., Mazitova, A. K. (2021). Ecotoxicity of the adipate plasticizers: Influence of the structure of the alcohol substituent. *Molecules*, 26(16), 4833.
19. Меньщикова, А. А., Филатова, Е. В., Варламова, Е. В. и др. (2017). Получение пластификаторов на основе янтарной кислоты и спиртов 2-этилгексанола и циклогексанола. *Успехи в химии и химической технологии*, 31, 12(193), 66-68.
20. Глазко, И. Л., Гурьянова, О. П., Леванова, С. В. и др. (2005). Получение сложных эфиров на основе диоксановых спиртов-пластификаторов для поливинилхлоридных композиций. *Журнал прикладной химии*, 78(6), 972-976.
21. Глазко, И. Л., Леванова, С. В., Соколов, А. Б. и др. (2010). Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот C2-C6 и спиртов C2-C6. *Химическая промышленность сегодня*, 8, 26-31.
22. Сафронов, С. П., Красных, Е. Л., Леванова, С. В., Жабина, А. А. (2013). Получение пластифицирующих композиций из возобновляемого растительного сырья. *Химическая промышленность сегодня*, 9, 4-7.
23. Байрамова, З. Э., Магеррамов, А. М., Магеррамов, М. Н. и др. (2012). Об этерификации карбоновых кислот спиртами. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 55(1), 115-116.
24. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M. (2016). Environmental organic chemistry. *John Wiley & Sons*.
25. Mazitova, A. K., Vikhareva, I. N., Aminova, G. K., Savicheva, J. N. (2020). Application of zinc oxide to obtain and modify properties of adipate plasticizer of polyvinyl chloride. *Polymers*, 12, 1728.
26. Vikhareva, I. N., Aminova, G. K., Moguchev, A. I., Mazitova, A. K. (2021). The effect of a zinc-containing additive on the properties of PVC compounds. *Advances in Polymer Technology*, 5593184.
27. Wolska, J., Stawicka, K., Walkowiak-Kulikowska, J. (2021). Sulfonic-acid-functionalized polymers based on fluorinated methylstyrenes and styrene as promising heterogeneous catalysts for esterification. *Materials Chemistry and Physics*, 273, 125132.
28. Yuan, B., Wang, Y., Wang, M., et al. (2021). Metal-organic frameworks as recyclable catalysts for efficient esterification to synthesize traditional plasticizers. *Applied Catalysis A: General*, 622, 118212.

References

1. Wypych, G. (2004). Handbook of plasticizers. *ChemTec Publishing*.
2. Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., et al. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*.
3. Schiller, M. (2017). Additives to PVC. Composition, properties, application. *Moscow: Profession*.
4. Stipek, J., Daoust, H. (2012). Additives for plastics. *Springer Science & Business Media*.
5. Wilkes, C. E., Summers, J. W., Daniels, C. A., Berard, M. T. (2005). PVC handbook. *Cincinnati: Hanser Publications*.
6. Godwin, A.D. (2017). Plasticizers/applied plastics engineering handbook. *Elsevier*.
7. Chanda, M., Roy S. K. (2006). Plastics technology handbook. *CRC Press*.
8. <https://www.plasticisers.org/plasticisers/>
9. White, S. R., Moore, J. S., Sottos, N. R., et al. (2014). Restoration of large damage volumes in polymers. *Science*, 344, 620-623.
10. Dadashov, I. F., Loboichenko, V. M., Strelets, V. M., et al. (2020). About the environmental characteristics of fire extinguishing substances used in extinguishing oil and petroleum products. *SOCAR Proceedings*, 1, 79-84.
11. Yagafarova, G. G., Sukhareva, J. A., Leonteva, S. V., et al. (2018). Purification of small rivers, polluted by petrochemical companies. *SOCAR Proceedings*, 2, 82-86.
12. Vihareva, I. N., Zaripov, I. I., Kinzyabulatova, D. F. i dr. (2020). Biorazlagaemye polimernye materialy i modifiziruyushchie dobavki: sovremennoe sostoyanie. Chast' I. *Nanotekhnologii v Stroitel'stve*, 12(6), 320-325.
13. Vikhareva, I. N., Buylova, E. A., Yarmuhametova, G. U., et al. (2021). An overview of the main trends in the creation of biodegradable polymer materials. *Journal of Chemistry*, 24, 1-15.
14. Shirali, I. Y. (2020). Overview of biofuel as an alternate energy source: current status and future prospects. *SOCAR Proceedings*, 3, 165-173.
15. Carey, F. A., Sundberg, R. J. (2007). Advanced organic chemistry: Part A: Structure and mechanisms. *New York: Springer Science & Business Media*.
16. Weissmehl, K., Arpe, H-J. (2008). Industrial organic chemistry. *Weinheim: John Wiley & Sons*.
17. Mazitova, A. K., Vikhareva, I. N., Aminova, G. K. (2021). Designing of green plasticizers and assessment of the effectiveness of their use. *Polymers*, 13, 1761.
18. Vikhareva, I. N., Aminova, G. K., Mazitova, A. K. (2021). Ecotoxicity of the adipate plasticizers: Influence of the structure of the alcohol substituent. *Molecules*, 26(16), 4833.
19. Menshchikova, A. A., Filatova, E. V., Varlamov, E. V., et al. (2017). Production plasticizers based on succinic acid and alcohols 2-ethylhexanol and cyclohexanol. *Uspekhi v Himii i Himicheskoy Tekhnologii*, 31, 12(193), 66-68.
20. Glazko, I. L., Gur'yanova, O. P., Levanova, S. V., et al. (2005). Synthesis of esters of dioxane alcohols and their performance as plasticizers for polyvinyl chloride compounds. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78(6), 972-976.
21. Glazko, I. L., Levanova, S. V., Sokolov, A. B. i dr. (2010). Sintez slozhnyh efirov dikarbonovyh kislot S2-S6 i spirtov S2-S6. *Himicheskaya Promyshlennost' Segodnya*, 8, 26-31.
22. Safronov, S. P., Krasnyh, E. L., Levanova, S. V., Zhabina, A. A. (2013). Poluchenie plastificiruyushchih kompozitsiy iz vozobnovlyemogo rastitel'nogo syr'ya. *Himicheskaya Promyshlennost' Segodnya*, 9, 4-7.
23. Bajramova, Z. E., Magerramov, A. M., Magerramov, M. N. i dr. (2012). Ob eterifikatsii karbonovyh kislot spirtami. *Izvestiya Vysshih Uchebnyh Zavedenij. Himiya i Himicheskaya Tekhnologiya*, 55(1), 115-116.
24. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M. (2016). Environmental organic chemistry. *John Wiley & Sons*.
25. Mazitova, A. K., Vikhareva, I. N., Aminova, G. K., Savicheva, J. N. (2020). Application of zinc oxide to obtain and modify properties of adipate plasticizer of polyvinyl chloride. *Polymers*, 12, 1728.
26. Vikhareva, I. N., Aminova, G. K., Moguchev, A. I., Mazitova, A. K. (2021). The effect of a zinc-containing additive on the properties of PVC compounds. *Advances in Polymer Technology*, 5593184.
27. Wolska, J., Stawicka, K., Walkowiak-Kulikowska, J. (2021). Sulfonic-acid-functionalized polymers based on fluorinated methylstyrenes and styrene as promising heterogeneous catalysts for esterification. *Materials Chemistry and Physics*, 273, 125132.
28. Yuan, B., Wang, Y., Wang, M., et al. (2021). Metal-organic frameworks as recyclable catalysts for efficient esterification to synthesize traditional plasticizers. *Applied Catalysis A: General*, 622, 118212.

Моделирование кинетики получения дибутоксietiладипинатов

А.К. Мазитова, Г.К. Аминова, И.Н. Вихарева

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Реферат

Добавки являются важными компонентами ПВХ-композигов, обеспечивающими модификацию полимера и сохранение его свойств в течение всего периода эксплуатации. Актуальным является разработка и применение экологически безопасных адипинатных пластификаторов. В статье представлены результаты кинетических исследований этерификации адипиновой кислоты оксietiлированным н-бутанолом разной степени оксietiлирования. Изучено влияние различных катализаторов на выход целевого эфира и степени оксietiлирования на скорость реакции этерификации. Разработана математическая модель кинетики процесса получения дибутоксietiладипинатов разной степени оксietiлирования, позволяющая прогнозировать технологические показатели эффективности кислотного катализатора и влияние степени оксietiлирования применяемого спирта.

Ключевые слова: адипинатный пластификатор; кинетика; математическая модель; поливинилхлорид; прогнозирование; этерификация.

Dibutoksietil adipinatların alınma kinetikasının modelləşdirilməsi

A.K. Mazitova, G.K. Aminova, İ.N. Vixareva

Ufa Dövlət Neft Texniki Universiteti, Ufa, Rusiya;

Xülasə

Əlavələr polimerin modifikasiyasını və onun xassələrinin istismar müddəti ərzində saxlanmasını təmin edən PVC-kompozitlərinin mühüm komponentləridir. Ekoloji cəhətdən təhlükəsiz adipinat plastifikatorların işlənilib hazırlanması və tətbiq edilməsi aktualdır. Məqalədə adipin turşusunun oksietillənmiş n-butanol vasitəsilə müxtəlif dərəcəli oksietillənmə ilə eterifikasiyasının kinetik tədqiqatlarının nəticələri təqdim edilmişdir. Müxtəlif katalizatorların məqsədli efirin çıxışına və oksietitilləşmə dərəcəsinin eterifikasiya reaksiyasının sürətinə təsiri öyrənilmişdir. Müxtəlif oksietitilləşmə dərəcələrinə malik dibutoksietil adipinatların alınması prosesinin kinetikasının riyazi modeli işlənilib hazırlanmışdır ki, bu da turşu katalizatorunun effektivliyinin texnoloji göstəricilərini və istifadə olunan spirtin oksietitilləşmə dərəcəsinin təsirini proqnozlaşdırmağa imkan verir.

Açar sözlər: adipinat plastifikatoru; kinetika; riyazi model; polivinilxlorid; proqnozlaşdırma; eterifikasiya.