

МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 678.6.541.066

Жуманов Лазиз Эргаш Угли

Получение пластификатора на основе продуктов алкоголиза вторичного пэтф

5А320402 – Органическая химия по отраслям

(Химическая технология каучука и резины)

## **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель,

к.т.н. доц А.Б ЖУРАЕВ

Ташкент-2014

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА

ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ  
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

Факультет – Ёқилғи ва органик  
бирикмалар кимёвий  
технологияси

Кафедра – Юқори молекулали  
бирикмалар ва пластмассалар  
технологияси

Ўқув йили – 2013-2014

Магистратура талабаси – Жуманов Л.Э.

Илмий раҳбар – доц. Жўраев А.Б.

Мутахассислиги – 5А320402 – Органик  
моддалар кимёвий технологияси (каучук  
ва резина кимёвий технологияси бўйича)

# ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ АЛКОГОЛИЗА ВТОРИЧНОГО ПЭТФ

## МАГИСТРИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АННОТАЦИЯСИ

**Мавзунинг долзарблиги.** Резина ва ПВХ композицияси олишда пластификаторлар катта аҳамиятга эга. Чунки, улар ПВХ ва резина композициясига кўшиладиган инградиентларнинг яхши аралашшига, ҳамда технологик хоссаларини яхшилади. Шу мақсадда иккиламчи полиэтилентерефталат чиқиндилари асосида пластификаторлар ишлаб чиқиш бир қатор афзалликларга эга. Яъни, бунда полимер чиқиндилари асосида тайёр маҳсулот олинади ҳамда атроф муҳитнинг ифлосланишининг олди олинади.

**Ишнинг мақсади ва вазифалари.** Тадқиқотлар иккиламчи полиэтилентерефталат асосида мураккаб пластификаторлар олишга қаратилган. Бунда дунёда бу соҳада қилинаётган ишлар билан танишиш, олинган маҳсулотнинг резина композициясининг физик-механик хоссаларига таъсирини аниқлаш, саноатда мавжуд пластификаторлар билан уларни таққослаш каби вазифалар белгиланган.

**Тадқиқот объекти ва предмети** – иккиламчи полиэтилентерефталат, резина аралашмаси, пластификатор, резина композициясининг физик-механик хоссалари.

**Тадқиқот услубияти ва услублари.** Изланишларда ПЭТФ нинг алкоголиз шароити, маҳсулотнинг чиқиш унуми, физик-кимёвий таҳлили, резина композициясини олиш режимлари, резинанинг физик-механик хоссалари тадқиқ қилинди.

**Тадқиқот натижаларининг илмий жиҳатдан янгилик даражаси.**

Мазкур магистрик диссертациясида дунёда олиб борилаётган илмий изланишларни таҳлил қилган ҳолда, иккиламчи ПЭТФ ни октил спирти асосида алкоголизга учратиб, переэтерификация жараёнида мураккаб пластификатор вазифасини бажарувчи маҳсулот олинди.

**Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ва татбиқи.** Олинган ПЭТФ асосидаги пластификаторлар саноатда турли резина деталлари олишда технологик хоссаларни яхшиловчи кўшимча сифатида ишлатилади.

**Иш тузилиши ва таркиби.** Магистрлик диссертация иши титул варағи, ўзбек ва рус тилларидаги магистрлик диссертация ишининг қисқача аннотацияси, кириш, адабиётлар шарҳи, тадқиқот усуллари баёни, тадқиқот натижалари ва уларнинг таҳлили, хулосалар, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми титул варағи, мундарижа, адабиётлар рўйхати ва иловалардан ташқари – 60 бет.

**Бажарилган ишнинг асосий натижалари.** Тадқиқот натижалари 2013 йилда 14-16 октябр кунлари ўтказилган “Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии” мавзусидаги халқаро анжуманида ва 2014 йил 23-майда Полимерлар кимёси ва физикаси институтида бўлиб ўтган “Инновацион ишлаб чиқариш ривожланишида полимер материалларнинг аҳамияти” Республика илмий ва илмий-техник анжуманида иштирок этилган ва илмий ишлар тўпламида мақола чоп этилган.

**Хулоса ва таклифларнинг қисқача умумлаштирилган ифодаси.** Олиб борилган изланишлар натижасида биринчи мартаба иккиламчи ПЭТФ ни октил спирти иштирокида алкоголиз жараёни ўрганилди. Олинган маҳсулотлар резина қоришмаларининг стандарт рецептураси асосида ишлатиб синалди. Синов натижалари шуни кўрсатдики, синтез қилинган маҳсулот саноатда қўлланиладиган пластификаторлардан ёмон эмас.

Илмий раҳбар – доц. Жураев А.Б. \_\_\_\_\_

Магистратура талабаси – Жуманов Л.Э. \_\_\_\_\_

MINISTRY OF THE HIGHER AND SECONDARY VOCATIONAL  
EDUCATION OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

Faculty – Chemical technology of fuel and organic substances	The student of a magistracy – Djumanov L.E.
Chair – Technology of high-molecular substances and plastic	The research supervisor – associate professor. Djuraev A.B.
Academic year – 2013-2014	Specialty – 5A320402 – Chemical technology of organic substances (on chemical technology of rubber and resin)

ANNOTATION OF THE MASTER THESIS

**on a theme: “Reception of difficult softeners on the basis of secondary polyethyleneterephthalat”**

**Relevance of a subject.** Softeners are of great importance at reception of a composition on the basis of rubber and PVC. They improve mixing of components with a composition on the basis of rubber and PVC, and improve their technological properties. With that end in view, secondary PET have a number of advantages by manufacture of softeners. The ready product thus turns out, environmental contamination is prevented.

**Purposes and problems of work.** Studies aimed at obtaining secondary plasticizers based on PET. To implement it, the problem of studying foreign experience, according to the study of physical and mechanical properties of the rubber composition of the content of plasticizers, plasticizers comparison of indicators of industrial design.

**Object of research** – secondary PET, rubber composition, plasticizer, physical and mechanical properties of the rubber composition.

**Technique and methods of researches.** The conditions for alcoholysis PET useful yield, conducted physical and chemical analysis, studied modes obtain a rubber composition, physical and mechanical properties of rubber.

**Level of scientific novelty of results of researches.** In this master's thesis reviewed, international experience, conducted in the presence of alcoholysis PET octyl alcohol and obtained complex plasticizer.

**Practical importance of results of researches and their introduction.** Obtained plasticizers used in the preparation of industrial rubber components as additives to improve processability.

**Structure and content of work.** This master's dissertation thesis consists of the title page, the short summary of the master thesis in the Uzbek and English languages, introductions, the review of literatures, the description of experimental methods, the description of results of experiment and their analysis, conclusions, the list of the used literature and the appendix. Thesis volume without the title page, a table of contents, the list of literatures and the appendix – 60 pages.

**The main results of the performed work.** According to the research, presentations were made and published articles in 2013 on October 14-16 in Proceedings of International Conference "Catalytic processes refining, petrochemicals and Ecology" in 2014 and 23 May at the Republican Scientific and scientific-tehnieskom conference "Meaning of polymeric materials in innovative production "at the Institute of polymer Chemistry and Physics.

**The short generalised statement of conclusions and offers.** First studied the process of alcoholysis of PET in the presence of octyl alcohol. The resulting products were tested in standard rubber compounding formulations. Test results showed that the properties of the synthesized product is not inferior to industrial designs.

There search supervisor  
associate professor. Djuraev A.B.

\_\_\_\_\_

The student of a magistracy  
Djumanov L.E.

\_\_\_\_\_

# О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	7
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	10
1.1 ТЕОРИТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЛАСТИФИКАТОРОВ, ПОЛУЧЕНИЕ.	10
1.2 ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ	27
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	36
2.1. Характеристика материалов	36
2.2. Изучение процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с октиловым спиртом	42
2.3. Получение терефталевой кислоты на основе вторичного полиэтилентерефталата	42
2.4. Методика получения резиновой смеси	43
2.5 Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей	44
<b>ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА</b>	50
3.1. Исследование условий образования сложноэфирных пластификаторов	51
3.2. Разработка резиновых смесей на основе сложноэфирных пластификаторов	59
<b>ВЫВОДЫ</b>	63
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	64
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	70

## ВВЕДЕНИЕ

В докладе Президента Республики Узбекистан И.А. Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном, основным итогам 2013 года и приоритетам социально-экономического развития на 2014 году последней оценочной миссии Международного валютного фонда выросла ВВП на 8%, промышленность на 8.8 %, сельское хозяйство на 6.8 %. А инфляция составила меньше чем предыдущих годах [1].

На сегодняшний день в каждой развитой цивилизационной стране место глубокое значение имеет техника и технологии. Поэтому вопросу президент И. А. Каримов отметил: Чтобы достичь этого, на первом месте необходимо проконтролировать экономику, изменить составные части, углубить диверсификацию, обеспечить развитие производственных предприятия обоснованной на высоких технологии, обеспечить модернизацию технологии, а также ускорит этот процесс.

На сегодняшний день в развитии экономики нашей страны химическая промышленность имеет особое место. Главная задача развития химической технологии использовать на максимальном уровне достижения химии в каждой отраслей промышленности и в быту, производства новых недорогих и качественных продукции народного потребления.

Мировое производство и потребление полимеров, полимерных материалов и резин возрастают с каждым годом, находя новые сферы применения и вытесняя традиционные материалы. Такая потребность этим материалом объясняется их легкостью, экономичностью и набором ценнейших служебных свойств.

Одним из многотоннажных ингредиентов полимерных материалов и резин являются пластификаторы [2].

В настоящее время ежегодно в Узбекистан завозится порядка 40000 тонн полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Он в основном используется для

производства тары для прохладительных напитков, масел и других жидких продуктов.

Использование вторичного ПЭТФ (ВПЭТФ) позволяет существенно решить проблему очистки окружающей среды от полимерных отходов и рационального использования вторичного сырья.

**Актуальность темы.** На сегодняшний день, использование полимерных отходов является перспективным направлением. Одним из таких отходов является ВПЭТФ. В некоторых европейских странах из ВПЭТФ осуществлен синтез сложноэфирные пластификаторы для резин и ПВХ композиций. В результате использования таких пластификаторов были получены высокие физико-механические характеристики композиций. Данное направление предопределила задачи исследования.

**Цель работы:** Синтез сложноэфирного пластификатора на основе вторичного полиэтилентерефталата. Для достижения этой цели осуществлены следующие исследования.

1. Синтез сложноэфирного пластификатора алкоголизом ВПЭТФ с октиловым спиртом. Выявление влияния катализатора на условия алкоголиза.

2. Изучение физико-химических свойств синтезированного сложноэфирного пластификатора.

3. Изучение физико-механических свойств полученной с применением синтезированного пластификатора резинового композиции.

4. Осуществление встречного синтеза сложного пластификатора.

**Научная новизна работы.** Сделано попытка синтеза сложного пластификатора на основе ВПЭТФ с октиловым спиртом, а также получены резиновые композиции на их основе. Изучены физико-механические свойства синтезированного пластификатора.

**Практическая значимость работы.** Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности синтеза сложных

пластификаторов. Полученный пластификатор не уступает используемым в промышленности пластификаторам.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований доложены и обсуждены на международной конференции «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» г. Ташкент 2013, 14-15 октябрь, Республиканской научно-технической конференции «Роль полимерных материалов в инновационном развитии промышленности», г.2014. Ташкент, 23 мая, Институт химии и физики полимеров АНУз.

**Публикация.** По материалам диссертации опубликованы две научные статьи- тезисы.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка использованной литературы, приложения и составляет 71 страниц машинописного текста, включая 7 рисунка, 6 таблиц, список использованной литературы содержит 73 наименований.

## **Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

### **1.1 ТЕОРИТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

Общепринятым является применение в рецептурах полимерных материалов органических или неорганических низкомолекулярных соединений (НМС). По эффективности действия на полимеры и изделия НМС делят на мягчители и пластификаторы [3-10]. Мягчителями называются низкомолекулярные (жидкие и твёрдые) соединения, снижающие температуру текучести и не влияющие на температуру стеклования каучуков. Пластификаторами является НМС, снижающие температуру стеклования и температуру текучести каучуков [3]. Кроме того, они облегчают диспергирование в полимеры сыпучих ингредиентов и регулируют клейкость полимерных композиции [2]. Мягчители вводят в композиции для улучшения их технологических свойств и удешевления, а пластификаторы повышают морозостойкость и улучшают технологические свойства резин. При введении пластификаторов, кроме увеличения пластичности, уменьшаются расход энергии, продолжительность изготовления резиновых смесей и теплообразование в процессе смешения; облегчается диспергирование ингредиентов смеси в каучуке, формование на каландрах и червячных машинах и заполнение сложных форм; снижается температура размягчения смеси в начальный период прессования и вулканизации и усадка резиновых смесей при различных способах формования изделий [6].

Всем веществам, объединяемым под понятие пластификаторы, присуще одно общее свойства при сочетании с высокомолекулярными соединениями они не вступают с ними в химическую реакцию и в основном сохраняются в изделии на все время его существования [3].

Вещества, используемые в качестве пластификаторов, должны быть технически доступными (наличие сырьевой базы) и обладать следующими свойствами [2]:

-совместимостью с полимером, т.е. способностью проникать в фазу полимера и прочно удерживаться в нем в широком диапазоне температур (совместимость обычно коррелирует с величиной набухания);

-химической и термической стойкостью во всех процессах производства и при эксплуатации резиновых изделий, низкой воспламеняемостью;

-малой летучестью (низким парциальным давлением пластификаторов) и отсутствием неприятного запаха;

-низкой вязкостью и её высоким температурным индексом (минимальное повышение вязкости при понижении температуры) [2];

-отсутствием токсического действия;

-возможно меньшим влиянием на поведение ингредиентов резиновых смесей (не изменять длительность вулканизации, окраски светлоокрашенных резин и др.)

Пластификатор должен иметь по возможности линейное строение или удлиненную форму молекул и обладать способностью к конформационным превращениям, т.е. иметь достаточную внутреннюю подвижность, обеспечивающую максимальное снижение температуры стеклования полимера [6].

Важным требованием к пластификаторам является их низкая стоимость [8]. Большое значение придаётся также доступности исходного сырья, используемого для синтеза. Кроме того, учитывается химическая структура полимера, его ненасыщенность, полярность, конечное назначение изготавливаемого изделия и условия его эксплуатации [6].

Пластификация относится к чисто физической модификации полимеров: Сущность её состоит [3, 8-10] в уменьшении вязкости системы, повышении гибкости макромолекул и подвижности упорядоченных макромолекулярных структур в результате ввода в полимер низкомолекулярных материалов. Это приводит к обязательному уменьшению температур текучести и не всегда к уменьшению  $T_g$ , а также к изменению всех других свойств полимеров :

статической, динамической и хрупкой прочности, диэлектрических свойств твёрдости, эластичности и морозостойкости.

Изменение  $T_c$  смеси ориентировочного описывается формулой Фокса

$$\frac{1}{T_c} = \frac{w_1}{T_{c1}} + \frac{w_2}{T_{c2}} \quad (1)$$

где,  $w_1$ -доля полимера, имеющего  $T_{c1}$ , а  $w_2$ -доля НМС с  $T_{c2}$ .

Считается, что эффект пластификации зависит от химической природы каучука, строения, размера, формы молекул и вязкости пластификатора. Однако для резин необходимо также учитывать влияние пластификаторов на закономерности формирования вулканизационных структур [11,12].

Первая попытка теоретического рассмотрения процесса пластификации принадлежит Журкову [13], который связывал этот процесс с механизмом стеклования полимеров. Он полагал, что температура стеклования полярного полимера определяется взаимодействием полярных групп соседних цепей. Пластификатором такого полимера является полярная жидкость. Полярные группа полимера сольватируются полярными группами пластификатора причем каждая полярная группа цепи прочно связывает 1-2 молекуле пластификатора. Будущее экранированы молекулами пластификатора, полярные группы соседних цепей не могут взаимодействовать между собой; свободных полярных групп в цепи полимера становится меньше, поэтому полимер за стекловывается при более низкой температуре.

Если молекулы пластификатора не очень сильно различаются размерами и имеют разные полярные группы (-ОН, -СООН, >СО и др. ) из которых каждая может сольватировать одну полярную группу цепи полимера это, очевидно, число групп, исключенных из взаимодействия, будет одним и тем же. В этом случае понижение ыстеклования  $\Delta T_c$  должно быть пропорционально число молей (мольному проценту) введенного пластификатора :

$$T_c = K_n \quad (2)$$

где,  $K$  - коэффициент пропорциональности ;  $n$  - число молей пластификатора .

Уравнение (2) часто называют правилом Журкова, или правилом мольных концентраций. Экспериментальный материал свидетельствует о том, что уравнение (2) не всегда соблюдается. При наличии одних и тех же полярных групп в молекуле пластификатора изменение температуры стеклования полимера зависит от размера и формы молекул пластификатора, что проявляется ещё отчетливее при пластификации неполярных полимеров неполярными пластификаторами. Так, например, при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле линейные молекулы (н-гексан) смещают температуру стеклования полиизобутилена сильнее, чем циклические молекулы (циклогексан или бензол) [7]. Для пластификации малополярных и неполярных полимеров Каргиным и Малинским [14] было предложено уравнение:

$$\Delta T_c = k\varphi_1 \quad (3)$$

где,  $\varphi_1$  -объёмная доля пластификатора.

Это уравнение получило название правило объёмных концентраций. В этом случае основную роль играет не энергия взаимодействия полимера с пластификатором, а конформационные превращения цепей полимера в растворе, сопровождающиеся изменением энтропии. Если в растворах объём, занятый растворителем, один и тот же для разных растворителей, то число конформаций, который могут принять цепи, должно быть одинаковым. Поэтому при равной объёмной доле растворителя и пластификатора можно ожидать одинакового смещения  $T_c$ . Следовательно понижение температуры стеклования должно быть пропорционально объёмной доле пластификатора  $\varphi_1$ .

Уравнения (3) справедливо не для всех даже неполярных систем, но оно совершенно правильно акцентирует внимание на том, что эффективность

пластификаторов должно быть тесно связана с их удельным объёмом, который определяется свободным объёмом [7].

По термином «свободный объём» подразумевают пустые пространства, имеющиеся между молекулами [15].

Свободный объём  $V_f$  жидкости рассчитывают как разность между их удельным объёмом  $V_{yd}$  при данной температуре и объёмом при абсолютном нуле  $V_0$ , который может быть получен экстраполяцией прямой  $V_{yd} = f(T)$ :

$$V_f = V_{yd} - V_0 \quad (4)$$

Как правило введение пластификатора в полимер приводит к повышению свободного объёма системы, поскольку все полимерные системы при температуре стеклования характеризуется практически одинаковым значением относительного свободного объёма (отношения свободного объёма к удельному объёму при данной температуре), а свободный объём раствора является суммой свободных объёмов компонентов [15].

Бикки и Келле [16] считают, что свободный объём раствора аддитивно складывается из свободных объёмов компонентов, по этому относительный свободный объём раствора  $f$  может быть выражен через относительный свободный объёмы полимера  $f_p$  и растворителя  $f_s$  следующим образом:

$$f = \frac{V_f}{V} = f_p \varphi_2 + f_s \varphi_1 \quad (5)$$

Где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  -объёмный доле полимера и растворителя ( пластификатора ).

Выразив величину  $f$  через термические коэффициенты расширения, они получили выражения:

$$f = [0.025 + \alpha_p(T - T_{c,p})] * \varphi_2 + [0.025 + \alpha_s(T - T_{c,s})] * \varphi_1 \quad (6)$$

Где  $T_{c,p}$  и  $T_{c,s}$  –температура стеклования полимера и растворителя ;  $\alpha_p$  и  $\alpha_s$  – их термические коэффициенты расширения.

При температуре стеклования пластифицированной системы ( $T = T_c$ ) относительный свободный объём  $f = 0,025$ . При подстановке этого значения в уравнение (6) получаем выражения для температуры стеклования пластифицированной системы:

$$T_c = \frac{\alpha_p * \varphi_2 * T_{c,p} + \alpha_s (1 - \varphi_2) * T_{c,s}}{\alpha_p * \varphi_2 + \alpha_s (1 - \varphi_2)} \quad (7)$$

Уравнение (7) связывает температуру стеклования системы с температурами стеклования компонентов, но оно не содержит членов, учитывающих взаимодействие между ними. Это приводит к неправильным результатам. Так, согласно уравнению (7), при пластификации двух полимеров с одинаковыми  $T_c$  одним и тем же пластификатором [17] пластифицированной системы должны быть также одинаковыми, что не подтверждается опытом [7]. Основываясь на представлениях о свободном объёме и учитывая взаимодействие компонентов пластифицированной системы Фуджита и Кашимота [18] предложили уравнение:

$$\frac{\eta^*(T_1 * \varphi_1) * (1 - \varphi_1')}{\eta^*(T_1 * \varphi_1') * (1 - \varphi_1)} = f(T_1 * \varphi_1') + \frac{[f^*(T_1 * \varphi_1')]^2}{\beta^1 * (T)} * \frac{1}{\varphi_1 - \varphi_1'} \quad (8)$$

Где  $\eta^*(T_1 * \varphi_1)$  и  $\eta^*(T_1 * \varphi_1')$  коэффициенты вязкости раствора с  $\varphi$  соответственно;  $f^*(T_1 * \varphi_1')$  - доля свободного объёма стандартного раствора;  $\beta^1 \cdot (T)$  - функция зависящая от температуры и взаимодействия компонентов.

Величина  $\beta^1$  связана с понижением  $\Delta T_c$  уравнением.

$$\beta^1 = \frac{\alpha n}{c} * \Delta T_c \quad (9)$$

т. е. являются мерой пластифицирующего действия.

Для молекулярной теории пластификатора уравнения Фуджита и Кошимота вполне приемлемо, поскольку согласно этому уравнению существует корреляция между вязкостью пластифицированной системы и пластифицирующим действием пластификатора чем больше  $\Delta T_c$ , тем больше величина  $\beta^1 \cdot (T)$ , тем меньше вязкость пластифицированной системы [15].

Взаимодействие пластификатора полимера учитывает теории Канига [18], также основанная на представлениях о свободных объёмах. Согласно этой теории, расплав полимера рассматривается как жидкость, насыщенная пустыми местами, а пластифицированный полимер как трехкомпонентный раствор, состоящий из полимера, пластификатора и пустот. При этом учитывается только дисперсионное взаимодействие, т.е. считается, что взаимной ориентацией молекул можно пренебречь. Энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитывается при условии, что в первом приближении взаимодействие пропорционально поверхности контакта между молекулами. Рассчитывается конфигурационная энтропия

$\Delta S_{\text{конф}}$  :

$$\Delta S_{\text{конф}} = -K(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (10)$$

Где  $n_1$  и  $n_2$  число молей компонентов.

Рассчитывается термодинамическое сродства между всеми видами молекул:

$$\Delta \mu_1 = RT \ln(1 - \varphi_2) + RT(1 - \frac{1}{x})\varphi_2 BV_1 + \varphi_2^2 \quad (11)$$

В результате уравнение для понижения температуры стеклования  $\Delta T_c$  имеет вид:

$$\Delta T_c = T_{c,p} - T_c = k_1 \frac{T_c}{V_{f,m}} + k_2 (A_{p,p} - A_{p,w}) + k_3 (A_{p,p} - A_{w,w}) \quad (12)$$

Где  $T_c$  и  $T_{c,p} - T_c$  пластифицированной системы и полимера;  $V_{f,w}$  - свободный объём пластификатора;  $k_1, k_2, k_3$  - величины сложным образом зависящие от состава раствора и свободных объёмов компонентов;  $A_{p,p}$  - сродства между молекулами полимера;  $A_{w,w}$  - сродства между молекулами пластификатора;  $A_{p,w}$  - сродства между молекулами полимера и пластификатора.

Вычисление величин  $k_1, k_2$ , и  $k_3$  встречает большие трудности, поэтому уравнение (12) пока не может быть использовано для расчётов  $\Delta T_c$ , однако качественно оно показывает ряд очень важных закономерностей.

1. При одинаковом сродстве между всеми компонентами.

$$A_{p.p} = A_{w.w} = A_{p.w} \quad (13)$$

Второй и третий члены уравнения (12) становятся равными туюлю и пластифицирующее действия определяется только величиной свободного объёма пластификатора. В этом случае уравнение (12) упрощается и принимает вид.

$$T_c = \frac{T_{c.p}}{\frac{k_1}{V_{f.w}} + 1} \quad (14)$$

Согласно уравнению (14), чем больше  $V_{f.w}$ , тем меньше знаменатель дроби, тем выше  $T_c$  пластифицированной системы, т.е. тем меньше  $\Delta T_c$ .

Кониг предполагает, что свободный объём  $V_{f.w}$  возрастает с увеличением размера молекуле пластификатора [7]. Следовательно теория предсказывает уменьшение пластифицирующего действия с увеличением макромолекул пластификатора.

2. Сродства между компонентами не одиноко во т. е.

$$A_{p.p} \neq A_{w.w} \neq A_{p.w} \quad (15)$$

При этом  $A_{p.p} > A_{w.w}$  и  $A_{p.p} > A_{p.w}$  тогда согласно уравнению (12) при одинаковом размера молекул пластификатора ( $V_{f.m} = \text{const}$ ) снижение температуры стеклования должно быть тем больше разности  $A_{p.p} - A_{p.w}$  и  $A_{p.p} - A_{w.w}$  т.е. чем более резко различаются значения сродства между молекулами полимера и пластификатора. Другими словами, теория предсказывает, что хорошим пластификатором, вызывающим наиболее снижение температуры стеклования, может быть соединение которое плохо растворяет данный полимер – плохо с ним совмещается.

Теория Канига представляет большой интерес, однако в ней, как и в других теориях делается ряд упрощающих допущений, переоценивается роль свободного объёма и не учитывается конфигурация и конформация молекул пластификатора.

Гиббс и Ди Марцио [17,19] при объяснении механизма пластификации пренебрегли энергией взаимодействия полимер – пластификатор и свободный объёмом. Они показали что эффективность действия пластификатора в значительной степени зависит от конформационного набора его молекул - чем гибче молекула пластификатора, тем больше снижается температура стеклования полимера. При одинаковой гибкости молекул пластификатора  $\Delta T_c$  уменьшается увеличением их макромолекул согласно точке зрения Гиббса и ДиМарцио, пластификаторы имеющие удлиненные молекулы, лучше совмещаются с полимером и лучше пластифицируют, чем компактные, шарообразные [15].

Механизм пластификации зависит от характера надмолекулярное структуры полимера, химического строения полимера и пластификатора, их термодинамической совместимости, условий процесса [20].

При погружении полимера в пластификатор молекулы последнего, так же как молекулы растворителя, проникают в фазу полимера и изменяют его структуру. Степень такого изменения зависит от термодинамического сродства пластификатора к полимеру. Если сродства велико (пластификатор являются хорошим растворителем полимера), то его молекулы проникают внутрь любых полимерных структур, постепенно их разрушая, такая пластификация называется внутрискруктурной. Если пластификатор является плохим растворителем полимера и смешивается с ним в очень небольших количествах, то его молекулы проникают только в межструктурные пространства, и пластификация называется межструктурной. Механизмы этих процессов различны. При внутрискруктурной пластификации пластификатор истинно растворяется в полимеры в любых количествах и влияет на конформация и гибкость макромолекул. При увеличении объёмной

доли пластификатора  $T_c$  системы непрерывно уменьшается до температуры стеклования самого пластификатора. То же самое происходит и с вязкостью системы, чем лучше пластификатор как растворитель, чем меньше его вязкость, тем меньше вязкость системы и ниже  $T_c$ . Следовательно, вещества, представляющее собою более хорошим пластификатором. По мере ухудшения сродства между компонентами пластифицирующее действие уменьшается [11].

Межструктурный пластификатор образует тончайшие мономолекулярные слои и границы полимерных структурных образования (НСС пачек) и как поверхностно – активно вещество резко увеличивает подвижность сегментов при малом (от десятых долей до нескольких процентов) содержании. Дальнейшее добавление межструктурного пластификатора не приводит к снижению  $T_c$  межструктурной пластификатор облегчает подвижность структурных образования и способствует их ориентации. Это приводит к росту прочности и модулей полимеров в том числе каучуков. Ввиду того, что прочностные показатели изменяются в этом случае в противоположном структурной пластификации направлении, то явление повышения физико-механических показателей полимеров при вводе межструктурных пластификаторов названо антипластификацией [7]. Это название впервые предложено в работе [12,21]. Внутрискруктурные пластификаторы уменьшают прочность, но повышают эластические свойства полимером. Это связано с уменьшением межмолекулярного взаимодействия у полярных полимеров или с уменьшением число возможных конформаций цепей у неполярных и слабополярных полимеров [8].

Пластификатор обычно вводят в полимер в жидком состоянии. Это как правило, высоко кипящий, малолетучие жидкости. Пластификатор должен иметь высокую температуру кипения для того, чтобы в процессе переработки полимера и эксплуатации изделия он не испарялся. На практике в качестве пластификаторов широко применяются эфиры фталевой,

себациновой, фосфорной и других кислот, ряд продуктов природного происхождения (каменноугольная смола, мазут, гудрон) и др. Можно применять и твёрдые вещества, но их температура размягчения должна быть невысокой, чтобы в процессе переработки они расплавлялись или размягчились [7].

При проникновении жидкого пластификатора в фазу полимера может происходить молекулярное или коллоидное его диспергирование. Если пластификатор имеет сродства к полимеру, то происходит молекулярное диспергирование, т.е. самопроизвольно образуется истинный раствор пластификатора в полимеры – полимер набухает в пластификаторы. Если пластификатор не имеет сродства к полимеру, он самопроизвольно не проникает в полимер, т.е. набухания не происходит. В этом случае пластифицированные полимер является коллоидной системой, в которой дисперсионной средой служит полимер, а дисперсной фазой – пластификатор [22]. Однако при принудительном смешении вальцах или в экструдера в результате затрат механической энергии пластификатор может коллоидно диспергироваться в полимере, образующаяся эмульсия является термодинамически и агрегативно не устойчивой системой, взаимодействие между полимером и пластификатором отсутствует, и поэтому система расслаивается.

При образовании истинного раствора пластификатора в полимере говорят об их совместимости. Если полимер самопроизвольно набухает в пластификаторы – это значит, что он с ним совмещается. Коллоидное диспергирование означает отсутствие совместимости. Поскольку пластификатор вводят в количестве до 30 % от массы полимера, то нет необходимости в неограниченном смешении пластификатора с полимером. Они могут смешиваться и ограниченно, т. е. полимер может только набухать в пластификаторы, но не растворяться [7]. При создании промышленных рецептур пластифицированных полимеров часто используют пластификаторы, ограниченно совместимые с полимером [15]. Количество

введенного пластификатора должно соответствовать его истинной растворимости в полимере не только при температуре смешения, но и в широкой области температур, охватывающей температуры хранения и эксплуатации изделий. Если количество введенного пластификатора превышает концентрацию насыщенного раствора, т. е. предел совместимости, то весь избыток пластификатора как не совмещающийся выделится из системы в процессе переработки или при хранении и эксплуатации.

Чтобы этого не произошло, при подборе пластификаторов следует руководствоваться теми же соображениями, что и при подборе растворителей, т.е. изучать диаграммы смешения полимера с пластификатором и термодинамическое сродство между ними [2].

Особое влияние на совместимость компонентов оказывает температура. Исследование совместимости пластификатора с растворами полимера наиболее целесообразно проводить при температурах 15-30° С.

Опытным путем установлено, что совместимость пластификаторов с высокополимерами в сильной степени зависит от строения пластификаторов и полимеров. Немалое значение имеет и соотношение пластификатора и выбранного полимера.

Параметры растворимости  $\delta$  каучуков и синтетических пластификаторов

Название	$\delta \cdot 10^{-3}, (\text{Дж/м}^3)^{0,5}$	Название	$\delta \cdot 10^{-3}, (\text{Дж/м}^3)^{0,5}$
Каучуки		Пластификаторы	
НК	16,6	Бутилолеат	15,3
СКИ	16,8	Дибутилфталат	19,0
СКД	16,6	Диоктилфталат	18,2
СКС-10	17	Дибутилсебацинат	18,8
СКС-30	17,4	Диоктилсебацинат	17,6
СКС-50	17,5	Трибутилфосфат	16,8
СКН-18	19	Трикрезилфосфат	18,4
СКН-26	19,4		
СКН-40	20,2		
СКЭПТ	16,4		
БТ	16,6		
Хлоропреновый каучук	19,2		

Установлено, что неполярные пластификаторы лучше всего совмещаются с полимерами, элементарные звенья макромолекул которых неполярный, в то же время полярные пластификаторы предпочтительно совмещаются с полимерами с полярной структурной макромолекул. Между этими двумя крайними случаями имеется много промежуточных, который позволяют совмещать полярных пластификаторы с полимерами, отличающимися от них по степени полярности. При этом большое значение имеет, какие атомы или группы атомов обуславливают полярность полимеров. Известно также много случаев совмещения неполярных пластификаторов с полярным полимером.

Температура стеклования  $T_c$  представляет среднюю температуру перехода полимера из стеклообразного состояния и высокоэластического и

обратно. Ниже этой температуры высокоэластическая деформация при приложении малых напряжений практически не проявляется следовательно  $T_c$  является количественной мерой теплостойкости пластмасс и морозостойкости каучуков и резин.

Развитая о работах теория этого эффекта, основанная на представлениях о “свободном объеме” в материале и об аддитивности свободных объемов полимера и пластификатора, трактует этот эффект как следствие совместимости полимера и низкомолекулярного вещества на молекулярном уровне теория приводит к линейной зависимости  $T_c$  пластификаторного полимера от концентрации, что ранее было сформулировано в виде эмпирического правила Корчина-Малинского [14].

По мере увеличения содержания пластификатора температура стеклования закономерно снижается. Это означает, что в присутствии пластификаторов материал сохраняет высоко эластические свойства при более низких температурах, чем не пластифицированный полимер. Чем меньше время воздействия, тем выше температура стеклования пластифицированной системы.

Можно предположить, что при малых концентрациях пластификатор в основном распределяется в менее упорядоченных микроразделах полимерной матрицы, способствуя улучшению морозостойких свойств резин [33]. Подтверждением неравномерного распределения пластификатора в эластомерах является различное изменение морозостойких свойств резин в зависимости от способа введения пластификаторов [24].

Температура текучести  $T_t$  - средняя температура перехода полимера из высокоэластического состояния в вязко текучее и обратно. При более высокой температуры наблюдается истинное течение полимера, что очень существенно для его переработки. Полимеры перерабатываются большей частью в вязко текучем состоянии, и переработчик бывает заинтересован в понижении температуры текучести.

Таким образом, с точки зрения технологии выгодно понизить температуру текучести; морозоустойчивого материала необходимо снизить температуру стеклования. Это достигается при добавлении пластификаторов [8]. С целью сохранения удовлетворительных технологических свойств и стоимости резиновых смесей уменьшение содержания пластификатора в рецептуре резин можно частично компенсировать введением в резиновую смесь неактивного техуглерода, наполнителей типа мела, каолина, а также асфальтено-смолистых продуктов типа рубракса или гранулированного АСМГ [24]. В работах [9] отмечалось, что введение в полимер наполнителей, как мелкодисперсных с хорошо развитой поверхностью ( $100 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Так и с более крупными частицами (диаметр до  $50 \text{ мкм}$ ) и мало развитой поверхностью, повышает температуру стеклования ( $T_c$ ) и хрупкости ( $T_{xp}$ ) системы.

Наиболее эффективное действие оказывают пластификаторы на полимеры с жесткими цепями. В присутствии пластификаторов температура стеклования таких полимеров снижается на  $100\text{-}120^\circ\text{C}$ . Пластификаторы не только смешают перегиб на кривой модуль упругости - температура и пик механических потерь в сторону более низких температур, но и расширяют область максимума потерь при стекловании [25].

Введение пластификаторов в такие полимеры широко используют в промышленности для улучшения их эластических свойств. Классическим примером является пластифицированный поливинилхлорид, из которого изготавливают эластичные трубки или эластичную изоляционную обкладку для электрических проводов. При пластификации нитрата целлюлозы получают эластичный материал - целлулоид.

В последнее время при изучении свойств пластифицированных систем были обнаружены экспериментальные факты, противоречащие общепринятым представлениям и в ряде случаев не получившие должного объяснения. Это касается термодинамики пластифицированных систем, определения тем-

пературы стеклования ( $T_c$ ) и оценки свойств систем, содержащих относительно небольшие количества пластификатора.

Известно, что все системы делятся на устойчивые, или стабильные, неустойчивые, или лабильные и метастабильные, которые наиболее распространены. Поэтому изучение теплофизических свойств метастабильных систем имеет большое значение [26].

Стабильность таких систем зависит от соотношения времени релаксации ( $\tau_p$ ) и времени опыта ( $\tau_{оп}$ ); под временем опыта подразумевается не только время лабораторного опыта, но и время хранения и эксплуатации изделия. Если  $\tau_p \gg \tau_{оп}$ , то система может находиться в метастабильном состоянии неограниченное время и она ничем не отличается от истинно устойчивой системы [27].

Производство пластификаторов стало одной из важнейших отраслей химической промышленности, оказывающей непосредственное влияние на ускорение технического прогресса в целом ряде отраслей народного хозяйства.

Пластификаторы получают в присутствии кислых или амфотерных катализаторов, а также без катализатора.

Катализируют реакцию этерификации ионы водорода, поэтому в качестве катализаторов используют серную, соляную, бензол- или толуолсульфокислоты [28]. В 13 тех случаях, когда эти кислоты вызывают потемнение продукта, используют фосфорную или даже гипофосфорную кислоты [29].

Возможно использование в качестве катализатора этерификации соляной кислоты, однако активность ее ниже, чем серной кислоты. В литературе имеются данные [30] о кинетике этерификации в отсутствие катализатора, и в присутствии кислых катализаторов (серной и соляной кислот, п-толуолсульфокислоты и др.) [31]. 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 возможно выделение газообразного хлористого водорода [15].

Среди многочисленных известных в настоящее время катализаторов этерификации наиболее интересными являются так называемые амфотерные катализаторы — соединения элементов, обладающих переменной валентностью. Среди многочисленных соединений, предложенных в качестве катализаторов этерификации, наибольший интерес представляют соединения титана, алюминия и олова [22]. Анализ активности катализаторов позволяет сделать вывод о предпочтительности соединений титана [32]. Производные титана-нейтральные соединения, полностью или частично растворяющиеся в реакционной среде. В присутствии этих амфотерных катализаторов достигается наиболее высокая степень превращения карбоновой кислоты в эфир (выше 99,7%). Амфотерные катализаторы легко удаляются после этерификации путем осаждения, гидролиза водой, обработкой сорбентами [33] или простой фильтрацией. Этерификацию в присутствии указанных катализаторов проводят при более высокой температуре (160-200°C), применяя больший избыток спирта (40% и выше), чем это принято при использовании кислых катализаторов [34]. Возможность промышленного применения этих соединений определяется их относительно легкой доступностью и сравнительно низкой стоимостью. Изучению этерификации с использованием титановых катализаторов посвящен ряд работ, как российских, так и зарубежных ученых [35,36]. Следует отметить многообразие титановых катализаторов [37], В литературе предложено несколько механизмов действия титан содержащих соединений (ТС) как катализаторов [38,39]. Все они обоснованы кинетическими данными. Важность проблемы поиска более эффективных катализаторов и каталитических систем требует более глубокого изучения механизма действия ТС.

Недостатками этих катализаторов является необходимость применения большого избытка оксисоединения по сравнению с катализаторами кислотного типа и проведение реакции при повышенной температуре (180- 200°C вместо 130-140°C). Это увеличивает энергетические расходы и уменьшает производительность стадии этерификации, хотя в целом с учетом стадий обработки эфира-сырца и выделения готового пластификатора весь процесс получается энергетически выгодным [35].

Таким образом, оценивая влияние различных катализаторов на процесс этерификации карбоновых кислот оксисоединениями, следует отметить, что наибольший интерес для промышленного производства сложноэфирных пластификаторов по техническим, экономическим и социологическим соображениям представляют катализаторы, включающие титанорганические соединения. Особенно необходимо подчеркнуть очень малые количества применяемых катализаторов, высокую степень превращения карболовой кислоты в сложный эфир, простоту удаления из реакционной массы путем высаживания на сорбенте [40].

Таким образом, в первом разделе литературного анализа рассмотрены теоретические основы пластификации, механизм его действия, назначения, влияния на структуру используемых мономеров и катализаторов, что и было целью литературного обзора первого раздела. Второй разделе литературного обзора посвящена анализу работ по получению и применению сложноэфирных пластификаторов.

## **1.2 ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ**

Основными промышленными методами получения пластификаторов являются этерификация карбоновых кислот с гидроксилсодержащими соединениями, взаимодействие ангидридов карбоновых кислот со спиртами или фенолами [34], синтез из хлорангидридов карбоновых кислот и спиртов,

переэтерификация эфиров карбоновых кислот спиртами или гликолями. Синтез полиэфирных пластификаторов осуществляется в основном:

-взаимодействием дикарбоновых кислот (или ангидридов) и гликолей [41];

-взаимодействием дикарбоновых кислот (или ангидридов), гликолей и монокарбоновых кислот [42] или спиртов [43];

-переэтерификацией диэфиров дикарбоновых кислот гликолями [44].

Основной метод синтеза сложных эфиров заключается в этерификации карбоновых кислот спиртами [15]:



В обычных условиях этерификация - процесс очень медленный: если при комнатной температуре смешать эквимольные количества кислоты и спирта, то равновесные концентрации будут достигнуты через полтора десятка лет. Реакция значительно ускоряется при повышении температуры и прибавлении к реакционной смеси небольших количеств минеральных кислот.

Для оптимизации режимов изготовления пластифицированных наполненных резиновых смесей представляло интерес сравнить различные способы введения пластификаторов в каучук, оценивая изменения основных технологии. Свойства резиновых смесей и физико-механических характеристик вулканизатов. В качестве пластификаторов использовали нефтяные ароматические продукты. Продукты, различающиеся структурно-групповым составом и вязкостью [45]. Протекторные смеси на основе диеновых каучуков содержат пластифицирующую систему, включающую углеводороды с температурой стеклования  $>0^\circ$  и фталаты формулы  $C_6H_4(COOR)_2$ , где R углеводородный радикал [46].

Пластификатор для резин на основе полярных каучуков, полученный взаимодействием спирта, фталевого ангидрида и катализатора тетрабутоксититана. Отличается тем что в качестве спирта он содержит отходы спиртового производства – смесь спиртов этилового, изобутилового и

изоамилового, полученную в результате предварительной перегонки высокомолекулярных отходов производства этилового спирта. При следующем соотношении компонентов (масс %): смесь спиртов этилового, изобутилового и изоамилового 65,79; фталевый ангидрид 32,89; тетрабутоксититан 1,32 [47]. Этиленпропиленовый каучук (МСКЭП), модифицированный глицидилметакрилатом (ГМА) в процессе переработки в расплаве в присутствии триметилпропантриакрилата (ТМПТА), смешивали с ПЭТФ и характеристика реакция смесей ПЭТФ/МСКЭП, в которых МСКЭП был модифицирован ГМА свободно радикальной реакцией в расплаве без ТМПТА. В Бенбери изготавливали смеси ПЭТФ и МСКЭП различного состава (80/20, 60/40, 50/50). Изучали реологические свойства смеси (по изменению крутящего момента в процессе переработки в расплаве и смешения и скорости течения расплава), их морфологию (методом сканирующей электронной микроскопии), динамические свойства, проводили исследование ИКС с Фурье преобразованием, определяли растворимость (Молаи). Реакция смеси ПЭТФ/МСКЭП показала заметное увеличение вязкости расплава в сравнении с соответствующими (ПЭТФ/СКЭП) смесями (большой крутящий момент в процессе смешения в расплаве), степень которого зависела от количества присутствующего гомополимера ГМА и уровня прививки ГМА к СКЭП [48].

Исследован процесс массопереноса дибутилсебацата в объём вулканизатов на основе бутадиеннитрильных каучуков. Вычислены коэффициент диффузии дибутилсебацата в вулканизата на основе бутадиеннитрильных каучуков. Показано, что процесс диффузии является нестационарным. Проведены исследования по влиянию диффузионных процессов на физико-химические и технологические свойства граничных слоев. Показано, что с ростом содержания дибутилсебацата в граничных слоях происходит падение вязкости и прочностных характеристик [49].

Фирма Kuraray Europe разработала жидкие каучуки трех типов (полимеры, СПЛ и модифицированный жидкий каучуки), применяемые в

качестве совулканизирующихся пластификаторов в резиновых смесях при изготовлении шин и РТИ, а также в адгезивах и ПК. Модифицированные жидкий каучуки используют для улучшения диспергирования наполнителей или для повышения адгезии резин к металлом [50]. При комплексном исследовании свойств модифицированные бутадиен-нитрильных каучуков БНКС и стандартных резин на их основе с применением различных способов введения пластификатора показано, что преимущественно обладают стандартные резины с применением парафинатных БНК марки БНКС-18ПЛ, наполненных пластификатором ди(2-бутоксиэтил) адипинатом на стадии латекса, которые позволяют получить резины с высоким уравнением термоморозо- агрессивности [51].

Авторами исследован процесс переэтерификации из смесей полиэтилентерефталата и полиэтиленнафталата. При этом ПЭТФ использовали смешиваемыми при нижнекритической температуре раствора. Если степень переэтерификации превышает 1 моль % смеси становятся смешиваемыми [52]. Добавление агента зародыше образования кристаллов в смеси ПЭТФ и полиэтиленнафталата ускоряет их термич. деструкцию и приводит к уменьшению размеров кристаллов [53]. Смесей полибутилентерефталата и отходов ПЭТФ имеют достаточно хорошие свойства при растяжении и ударную прочность, а также термические. Свойства и содержат хорошо диспергированные фазы [54].

Многофункциональный модифицированный ПЭТФ (МПЭТФ) синтезирован прямой этерификацией очищенной терефталевой кислоты с соединениями типа бисгидроксиэтиленметафталат (5-натрий сульфонат), ПЭГ и этиленгликолевого золя, содержащего неорганические нанопорошок. Показано хорошая формовость МПЭТФ при высокой скорости формования. Волокно из МПЭТФ имело повышенные влагопоглощение, воздухопроницаемость и антистатические свойства [55].

Обзор использования отходов резин и пластиков для изготовления термоэластопластов (ТЭП). Описано состав и физических свойства ТЭП на

основе шинной крошки, отходов СКЭПТ, СКН, регенерата, отходов латекса и пластиков. Установлено, что при приготовлении ТЭП часть каучука или пластика м.б. заменена на полимерный отход. Получаемые при этом материалы имеют свойства, сравнимые со свойствами ТЭП из исходных полимеров. Однако, в некоторых случаях материалы, полученные из отходов, имеют очень низкие значения относительных удлинений и не могут быть отнесены к ТЭП. Модифицирование отходов полимеров или использование совмещающих агентов приводит к упрочнению композиций.

Исследованы структура и свойства термопластичных композиций на основе полиолефинового термоэластопласта и минеральных наполнителей. Показано, что хорошая совместимость компонентов позволяет получать композиции с заданными свойствами и существенно улучшить технологию их переработки. Введение в термопластичные композиции пластификаторов улучшает их реологические свойства. Характеристики, повышает пластичность при переработке, а также эластичность изделий при эксплуатации [56].

С целью замены дефицитного модификатора РУ, используемого в производстве автомобильных тормозных шлангов, в рецептуре обкладочных резин на основе изопренового каучука на предприятии РТИ испытан модификатор резин на основе вторичного полиэтилентерефталата- продукт полиперэтерификаций ПЭТФ пентаэритритом. Полученные модифицирующие добавки применены для крепления резиновых обкладок к полиэфирным текстильным кордам с целью повышения адгезионной прочности связи резина- корд при нормальной и повышенной температуре [57].

Показано, что предел совместимости пластификатора и полимера зависит в первую очередь от химического состава пластификатора метода переработки и условия эксплуатации пластифицированного полимера. Пластификация осуществляется на молекулярном уровне и наблюдается при наличии большого термодинамического сродства пластификатора к полимеру;

при модификации полимера пластификатора уменьшается характеристическая вязкость; введение пластификатора в вторичный ПЭТФ улучшает физико-механические свойства; технология переработки пластифицированного вторичного ПЭТФ позволяет получать ряд изделий технического или бытового назначения [58].

Изучено возможность использования поли- $\alpha$ -олефинов (ПАО) в качестве пластификаторов в эластомерных материалах. Изучена совместимость ПАО в наполненных техник углеродам смесях на основе СКЭПТ, СКС и СКД, а также влияние резиновых смесей, и динамические свойства вулканизатов при низкой и повышенной температурах [59].

Синтезирован серии новых линейных и разветвленных эфиров с молекулярным весом 582-624, рассматриваемых как пластификаторы с низким давлением паров [60]. Проведено исследование пластифицирующего действия гексоазоциклонов на ПЭТФ. Обнаружено, что введение гексоазоциклонов влияет на максимум тангенса диэлектрических потерь ПЭТФ, смещая его в сторону меньших температур [61].

Патентуют способ химической реутилизации отработанного полиэтилентерефталата с получением терефталевой кислоты и этиленгликоля, включающий в себя гидролиз утильного полиэтилентерефталата с целью его деполимеризации отличающийся тем, что способ состоит из последующих этапов (а) отделения полиэтилентерефталатового компонента исходного сырья путем его перевода в хрупкую форму при помощи процессов кристаллизации, помола и последующего просеивания, (б) непрерывный двухступенчатый гидролиз полиэтилентерефталата проводимый на первой ступени путем инъекции водяного пара в расплав полимера, а на второй ступени путем осуществления реакции гидролиза продуктов первой ступени с гидроокисью аммония, после чего осуществляют (в) осаждения терефталевой кислоты методом фильтрации, после чего следует (г) извлечение этиленгликоля путем

ректификации из раствора продуктов гидролиза второй ступени после отделения терефталевой кислоты [62].

Разработан сложноэфирный пластификатор (ПСЭФ) на основе продуктов переработки спиртов. Разнообразная по составу спиртовая фракция отходов может служить сырьем для его производства. ПСЭФ полифункционального действия представляет собой смесь фталатов различного строения им. б. использован в резиновых смесях. Основные показатели нового ПСЭФ определены в соответствии с ГОСТ 8728-88 в сравнении с дибутилфталатом. Результаты физико-механических испытаний резин на основе СКН-18 АСМ и СКН-40 АСМ показали, что оба пластификатора снижают прочностные свойства. Модули и твердость резин, но увеличивают их эластичность. Свойства для резин, полученных при добавлении нового ПСЭФ по сравнению со свойствами резин, полученных с дибутилфталатом [63]. Представлено теоретическое рассмотрение такого явления, как пластификация; его сущность основные этапы развития. Показано влияние различных факторов на эффективность пластифицирующего действия. Кроме того, нашли отражение основные свойства пластификаторов, которые необходимо учитывать при выборе пластификаторов для различных полимеров [64].

Работа посвящена возможности создания полимерных сложноэфирных пластификаторов для композиционно неоднородных полимеров с изучением их влияния на свойства резиновых смесей и резин. Показано, что полученные сложноэфирные пластификаторы не ухудшают свойств резиновых смесей, полученных с добавлением дибутилфталата. Следовательно, синтезированные пластификаторы могут быть использованы в качестве пластификаторов бутадиеннитрильного каучука СКН-26 АСМ вместо дибутилфталата или совместно с ним. Одновременно возможно использовать некоторые отходы производства спиртов [65].

Исследованиями установлено, что путем ректификации можно выделить узкую фракцию спиртов, а после дополнительного гидрирования и ректификации появляется возможность использовать их для синтеза

фталатных пластификаторов. Отсутствие свободной мощности для гидрирования узкой фракции спиртов  $C_8$ , удорожание товарной продукции делает целесообразным поиск технологии синтеза фталатных пластификаторов  $C_8$  без дополнительно гидрирования и ректификации. На ОАО „СНОС” катализаторам реакции этерификации фталевого ангидрида спиртами  $C_8$ - $C_{10}$  пластификатор служит серная кислота и тетрабутилоксититанат [66].

Авторами разработан синтез сложный диэфиртерефталевой кислоты на основе терефталевой кислоты в качестве пластификатора с применением микроволновой технологий и исследование его совместимости с поливинилхлоридам [67]. Также Китайскими учеными исследовано оптимальные параметры синтеза полиакрилатанатрия, синтезированного на основе акриловой кислоты, персульфата аммония/бисульфита Na в качестве окислительно-восстановительной системы и бисульфита Na в качестве восстановителя. Синтезированный продукт, охарактеризованный различными методами, используется в качестве суперпластификатора при производстве керамике [68]. Компании Estman Chemical Co получила разрешение FDA на расширение использования нафталатного пластификатора Estman 168 в материалах, контактирующих с пищевыми продуктами. Более 30 лет пластификатор Estman 168 используется в материалах, из которых изготавливают детские игрушки, медицинские устройства, а также в материалах, которые находятся в контакте с пищевыми продуктами [69].

Li Ming и другие синтезировали полиэфирный пластификатор и используемый в качестве дополнительного пластификатора ПВХ для уменьшения миграции диоктилфталата в пластифицированном полимере. Изучено влияние степени разветвления и молекулярного веса сложного ПЭТ на его пластифицирующие свойства. Показано, что ПВХ и полиэфирный пластификаторы разного молекулярного веса имеют хорошую совместимость. В присутствии полиэфирного пластификатора с высоким молекулярным весом или пониженной степенью разветвления

пластифицированный ПВХ имеет низкую температуру стеклования и улучшенную термостабильностью [70].

Европейским учеными за патентован переэтерификация ПЭТ с много атомными спиртами. При этом получен сложный пластификатор для получения ПВХ композиции. В качестве катализатора использовали тетрабутоксититанат. Полученные ПВХ композиции на их основе в полне соответствомы физика химических свойствам требованиям ПВХ композиции.

Другими авторами запатентован сложноэфирный пластификатор на основе вторичного ПЭТ. В присутствии катализатора оксалата олова. В качестве спирта использовали гексанол, 2-этилгексанол, изонанол, нормал гексил. При этом они использовали сложный полиэфир кроме ПВХ композиции и для увеличения адгезии текстелных кордов.

Исходя из этого показывает что использования вторичного ПЭТ для получения сложного полиэфира в качестве пластификатора является очень актуальными и перспективный. В этой связи наши исследования начато в направление получение сложных прластификаторов на их основе.

Таким образом, анализ лелературного данного показали, что теорическую основе и механизм пластификатора на полимер . При этом изменяя исходного вещества и катализатора при синтези можно получить композицию уллученную физико- механичине и дефермационнымы свойствами исползования сиптим пластификатора вторичного ПЭТ дает получения сложного пластификатора не уступающим пластифирующим веществам променлектам аналогим. В этом связи нами предепределено цель нашый исследования.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Характеристика материалов

#### Вторичный полиэтилентерефталат (ВПЭТФ)

Использовали дробленые отходы ПЭТФ бутылей в виде бесформенной чешуйки, со средним диаметром частиц от 0,5 до 1,5 см.

ВПЭТФ растворим в серной кислоте, фенолах, диметилформамиде.

#### Октанол



Молекулярная масса .....130.23

Плотность, г/см<sup>3</sup> .....0,824

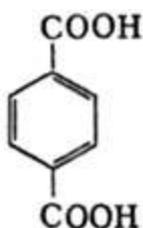
Динамическая вязкость, Па·с .....0,007288

Температура плавления, °С.....16

Температура кипения, °С.....195

Октанол-состояние жидкое, органическое вещество, относится к классу жирных спиртов. Содержится в эфирных маслах цитрусовых (грейпфрутовое масло, апельсиновое масло). Хорошо растворим в спирте, петролейном эфире, плохо в воде. Запах- сильный жирно-цитрусовый.

#### Терефталевая кислота



Молекулярная масса .....166.14

Показатель преломления  $n_D^{20}$  .....1.510

Температура плавления (с возгонкой), °С.....300

Температура плавления (в запаянном капилляре), °С.....427

Терефталевая кислота обладает свойствами бензополикарбоновых кислот. Не образует мономерного ангидрида; при нагревании с уксусным ангидридом превращается в полимерный ангидрид. Взаимодействие со спиртами приводит к эфирам, из которых наиболее практическое значение имеет диметилтерефталат. С основаниями образует соли. с  $\text{POCl}_3$  (в присутствии  $\text{NaCl}$ ) и  $\text{SOCl}_2$ -хлор-ангидрид.

Внешний вид вещества.....вязкая бесцветная жидкость  
 Цветность по шкале Хазена.....менее или равно 40 единицы  
 Плотность вещества при температуре 20°C.....0,982-0,986г/см<sup>3</sup>  
 Кислотное число.....менее или равно 0,07 мг КОН/г  
 Число омыления.....284-290 мг КОН/г  
 Летучие вещества.....менее или равно 0,1%

## **Натрия гидроксид**

### **NaOH**

Молекулярный вес.....40  
 Плотность г/см<sup>3</sup>.....2,02  
 Показатель преломления $n_D^{45}$ .....1,457 – 1,472  
 Температура плавления, °C.....323  
 Температура кипения °C.....1403

Натрия гидроксид (каустическая сода) NaOH — белое твёрдое вещество. Если оставить кусок едкого натра на воздухе, то он вскоре расплывается, так как притягивает влагу из воздуха. Р-римость (% по массе): в воде-52,2 (20 °C), метаноле-23,6 (28 °C), этаноле-14,7 (28 °C);  $DH^0$  растворения для бесконечно разб. водного р-ра — 44,45 кДж/моль; водные р-ры имеют сильнощелочную реакцию. Натрия гидроксид поглощает из воздуха  $\text{CO}_2$ , образуя  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В жидком  $\text{NH}_3$  практически не растворяется. Натрия гидроксид - сильное основание, относится к щелочам. Со спиртами

образует алкоголяты. Расплавленный натрия гидроксид раств. Na и NaN. Разрушает материалы орг. происхождения (бумагу, кожу и др.).

### **Цинка ацетат**



Молекулярный вес.....	183,46
Плотность г/см <sup>3</sup> .....	1,77
Температура плавления, °С.....	236

Цинка ацетат  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , бесцв. кристаллы тетрагон. раств. в воде (28,5% по массе при 20 °С при 30,9% при 100 °С), метаноле, ацетоне, анилине пиридине.

Получают цинка ацетат взаимодействием ZnO или  $\text{ZnCO}_3$  с уксусной к-той. Используют как фиксатор при крашении тканей, консервант древесины, противогрибковое ср-во в медицине, катализатор в орг. синтезе.

### **СКМС-30 АРКМ-15**

Молекулярный вес.....	300-500 тыс
Плотность г/см <sup>3</sup> .....	0.97
Показатель преломления $n_D^{20}$ .....	1.5425 – 1.5525
Температура стеклования, °С.....	75
Жесткость, гс.....	500-650
Относитель удлинение, %, не менее.....	550
Остаточное удлинение, %, не более.....	30
Эластичность по отскоку, %, не менее.....	27

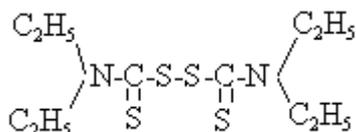
СКМС-30 АРКМ-15 являются каучуками массового применения и широко используются для изготовления автомобильных шин и резино-технических изделий.

### **Сера (S)**

Молекулярный вес.....	32
Плотность г/см <sup>3</sup> .....	2,07
Температура плавления, °С.....	119

Сера относится к веществам, которые в свободном состоянии образует несколько аллотропных форм, имеющих ограниченную термостабильность. Наиболее распространенной формой, устойчивой при обычной температуре, является  $\alpha$ -форма- прозрачные желтые кристаллы ромбической системы, имеющие вид октаэдров.

### Тиурамы (моно-, ди- и полисульфиды)



Молекулярный вес.....296

Плотность г/см<sup>3</sup> .....1.30

Температура плавления, °С.....71-73

Дитиокарбаминовые кислоты и их соли являются промежуточными продуктами для получения одного из важнейших классов ускорителей- тиурамов.

Благодаря возможности вулканизации каучука тиурамдисульфидами без добавления элементарной серы значение этого класса ускорителей возрастает, особенно для изготовления теплостойких резин.

### Диоктилфталат



Молекулярный вес.....364

Температура кип. около, °С.....386

Внешний вид вещества..... вязкая бесцветная жидкость

Цветность по шкале Хазена..... менее или равно 40 единицы

Плотность вещества при температуре 20°С...0,982-0,986г/см<sup>3</sup>

Кислотное число..... менее или равно 0,07 мг КОН/г

Число омыления.....284-290 мг КОН/г

Летучие вещества .....менее или равно 0,1%

Пластификатор диоктилфталат активно используется в качестве пластификатора для производства разнообразных конструкций и материалов из ПВХ, таких как компаунды, напольные покрытия, клеенки, искусственная кожа, подоконники и панели. Широко используется для изготовления обуви, мебельной фурнитуры, детских игрушек, перчаток с ПВХ покрытием, поливочных шлангов. Пластификатор диоктилфталат необходим для консервации и промывки различного оборудования и используется при производстве красок. Эксплуатируется в качестве основного пластификатора в резинотехнической промышленности, например, при создании виниловых полимеров и ПВХ изделий, поливинилхлоридных и кронен-корочных прокладок для холодильного оборудования, автомобильных фильтров, суперконцентратов для окрашивания, мастик, вагонки, стеновых панелей.

#### **Стеариновая кислота**



Молекулярный вес.....	284
Внешний вид вещества.....	чешуйки белого цвета
Йодное число.....	2,86 g I 2/100g
Кислотное число.....	212,44 mg KOH/g
Число омыления.....	213,96 mg KOH/g
Температура.....	54-55 °C
Цветность 5 ¼ желтых частиц .....	6,4
Цветность 5 ¼ желтых частиц.....	1,3

#### **Каолин**



Молекулярный вес.....	208
Плотность г/см <sup>3</sup> .....	2.5-2.67

Каолины как ингредиенты резиновых смесей находят довольно широкое применение. Некоторые виды каолинов являются активными наполнителями; кроме того, они сообщают резиновым смесям определение специфические

свойства, так, например, они повышают маслостойкость облегчают смешение регенерата с другими ингредиентами при совместном введении в резиновую смесь. Каолин активно адсорбируют ускорители и противостарители, что следует учитывать при составлении рецептур смесей.

**Окись цинка.**

**ZnO**

Молекулярный вес..... 81

Плотность г/см<sup>3</sup> ..... 5,5-5,6

Окись цинка (техническое название- цинковые белила) представляет собой белый порошок, со средней величиной частиц 0.8-2.0 мк. Средний размер частиц специальных сортов, окиси цинка 0.1-0.15мк.

Существует несколько способов производства окиси цинка, но при любом из них процесс состоит в окислении металлического цинка до окиси цинка.

Свойства окиси цинка зависят от чистоты металлического цинка, а величина частиц от скорости сжигания и охлаждения.

Таблице 2.1.1.

Свойства растворителей и органических соединений использованные в работе

Наименование	Температуре кипения, °С	Плотность Кг/М <sup>3</sup>	Показатель преломления	Степень чистоты
Ацетон	56,2	792	1,3591	Хим.чис.
Камфара	178,5	990	-	Хим.чис.
Бензол	68,7	660,3	1,3751	Хим.чис.

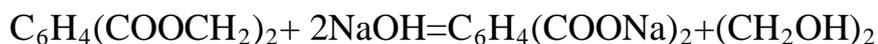
Очистку растворителей и органических соединений проводили по методам, описанных в литературах.

## 2.2 Изучение процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с октиловым спиртом

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром загружали вторичный полиэтилентерефталат (ВПЭТФ), октиловый спирт (ОКСп) в присутствии катализатора. В качестве катализатора использовали тетрабутоксититан. Затем температуру реакционной смеси при постоянном перемешивании доводили до  $210^{\circ}\text{C} \pm 5$  за 20-30 минут. После достижения этой температуры реакционную среду поддерживали в течение до 8 часов. В конце синтеза подвергали вакуумной перегонке для удаления непрореагировавшего спирта.

## 2.3. Получение терефталевой кислоты из ВПЭТФ.

Терефталая кислота может быть получена омылением полиэтилентерефталата. Процесс омыления эфиров проводят путем их нагревания со щелочами. Например, можно взять водной раствор щелочи и нагреть в нем кусочки ПЭТ. Однако это не совсем удобно, поскольку процесс продолжается часы и даже, дни, а полученный продукт трудно отделить. Существует возможность провести омыления тонких кусочков ПЭТ при комнатной температуре. Для этого берут слабый раствор NaOH в 75%-м метаноле, продолжительность реакции составляет до одного месяца. Для быстрого проведения процесса омыления предложено использовать раствор NaOH в этиленгликоле, который нагрет почти до кипения ( $195-200^{\circ}\text{C}$ ).



Едкий натрий взят с некоторым избытком против теоретического, этиленгликоль не принимает участия в реакции, он выступает в роли растворителя.

В стальную емкость поместили NaOH, этиленгликоль и ПЭТ. Вещества хорошо перемешивали до полного растворения твердого вещества. Всего для этого потребовалось около 400 мл воды. Растворились даже те твердые

кусочки, которые по виду напоминали исходный пластик. Далее раствор профильтровали.

К фильтрату добавили 5 М раствор серной кислоты до  $\text{pH}=2$ . Сразу же образовался белый осадок. Добавление серной кислоты следует осуществлять в хорошо проветриваемом помещении, поскольку при этом может образоваться некоторое количество диоксана. Контроль  $\text{pH}$  не является обязательным, поскольку необходимое количество кислоты легко можно рассчитать. Для нейтрализации 1 моль  $\text{NaOH}$  берут 0.5 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь хорошо перемешали и оставили на 30 минут.

Белый осадок отделили с помощью фильтрации. После этого осадок вместе с фильтровальной бумагой поместили в мешочек из ткани и хорошо отжали. Полученную терефталевую кислоту добавили к 500 мл воды, перемешали и снова отфильтровали, чтобы образовался более чистый продукт.

Выход терефталевой кислоты почти равнялся теоретическому. Этиленгликоль можно сконцентрировать из водного раствора и использовать повторно. Упаривание следует производить под вытяжкой, поскольку в присутствии серной кислоты возможно образование диоксана.

Терефталевая кислота почти не растворима в воде. В чистом виде она не имеет запаха. При хранении на воздухе она не расплывается, но слегка гигроскопично. Для окончательной ее сушки и удаления следов органических растворителей необходимо сушке [71].

#### **2.4. Методика получения резинового смеси.**

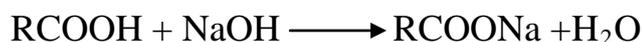
По стандартной рецептуре был взвешен каждый ингредиент. Затем включив вальц начали приготовление резиновой смеси. В начале был пластифицирован каучук в течение 10 минут затем последовательно добавляли другие ингредиенты. После загрузки всех компонентов тщательно перемешивали все компоненты в течении 15 минут. После этого смесь был охлажден. Затем из готовой смеси получали образцы для испытания.

## 2.5. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.

Определение различных функциональных групп в высокомолекулярных соединениях позволяет охарактеризовать полученные продукты. Определение функциональных групп в сополимерах дает возможность рассчитать состав сополимеров. По изменению содержания функциональных групп в процессе поликонденсации можно изучить кинетику процесса. [60]

### 2.5.1 Определение содержания кислотного числа.

Содержание кислотного числа определяют титрованием растворенной навески исследуемого вещества щелочью:



В зависимости от применяемого растворителя и растворимости вещества используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применить спирт, спирто-бензольную или спирто-эфирную смесь (1:1), ацетон, диоксан и др.

#### Р е а к т и в ы

Растворитель

КОН или NaOH, 0,1 Н спиртовой  
или водный раствор

Фенолфталеин, 1% спиртовой  
раствор

#### П р и б о р ы

Микробюретка емкостью 5 мл

Цилиндр мерный емкостью 50 мл

Колбы конические емкостью 150 мл

#### *Ход определения.*

В колбу помещают 0,3 -1,0 г гидроксилсодержащего соединения, взвешенного, с точностью до 0,0002г (величина навески определяется содержанием COOH - групп) и добавляют 15- 30 мл растворителя и после растворения навески титруют из микробюретки 0,1 Н раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт тем же количеством растворителя. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Кислотное число характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Кислотное число (КЧ) рассчитывают по формуле:

$$\hat{E}_x = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.00561 \cdot 1000}{g}$$

V1 - объем 0,1 Н раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

V2 - объем 0,1 Н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

F- поправочный коэффициент 0,1 Н раствора КОН;

0,00561 – титр 0,1 Н раствора КОН, г/мл.

g- навеска вещества, г;

### 2.5.2. Определение среднечисловой молекулярной массы

Среднечисловую молекулярную массу определяли криоскопическим методом.

Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления ( $T_{пл}$ ) или кристаллизации ( $T_{кр}$ ) растворов по сравнению с теми же величинами для чистого растворителя. Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа  $K$ , показывающая понижения  $T_{пл}$  или  $T_{кр}$  чистого растворителя, при растворении исследуемого вещества в 1000 г растворителя. Высокими значениями  $K$  обладают вещества с относительно высокой  $T_{пл}$  такие, как фенол, бензойная кислота и камфара, хорошо растворяющие олигомеры.

Таблица 2.5.1.

Растворитель	$T_{пл}$	$K$
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88
Камфара	178,4	40,0

Ход определения: В пробирке взвесить 0.1-0.2 г исследуемого компонента (с точностью до 0.0001 г), добавить 2-4 г растворителя и сплавить смесь в плотно закрытой пробирке на масляной бане при температуре на 20°С выше  $T_{пл}$  растворителя в течении 2-5 минут.

Потом пробирку охладить, сплав извлечь растереть в порошок на мраморной ступке, заполнить капилляр (диаметр капилляра не должен превышать 2 мл). Порошок уплотнить так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мл и определит  $T_{пл}$  сплава.

Капилляр прикрепляют к термометру, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на уровне ртутного шарика термометра. Термометр с капилляром помещают в пробирку, которую вставляют в колбу, заполненную глицерином или кремний органической жидкостью ВМ-5. Температура повышается со скорости 2° С/мин.

Среднечисловую молекулярную массу исследуемого компонента рассчитывают по формуле:

$$M_n = \frac{Km_1 1000}{m_2 \Delta T}$$

где:  $K$  - молекулярная дисперсия растворителя;

$m_1, m_2$  - навеска растворителя и исследуемого вещества соответственно;

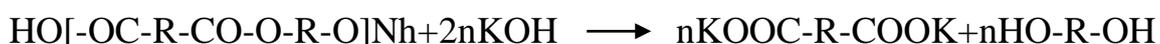
$\Delta T$  - разность температур плавления чистого растворителя и раствора;

### 2.5.3. Определение число омыления и эфирного число

Число омыления (ЧО) характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для связывания свободных кислотных групп и омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 2 анализируемого вещества.

Эфирного число (ЭЧ) характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 2 анализируемого вещества. Эфирное число равно разности между числом омыления и кислотным числом.

При омылении гетероцепных полиэфиров происходит деструкция основной цепи:



При омылении полимеров, соделжащих сложно эфирную группу в боковой цепи, образуется соль полимерной кислоты и спирт или полимерный спирт и соль кислоты.

Для омыления применяют избыток щелочи. Непрореагировавшую щелочь затем оттитровывают кислотой.

#### Определение число омыления

##### Реактивы

КОН, 0.5н. спиртовый раствор.

HCl, 0,5 н. раствор.

Фенол фталиен, 1% спиртовый раствор.

##### Приборы

Колбы кругладонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 мл, трубки с натронной известью, пипетка емкостью 25 мл.

##### Ход определения

В колбу помещают 0,5-1,0 г анализируемого продукта, взвешенного с точностью до 0,0002 г, приливают 25 мл 0,5 н. раствора щелочи и нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 ч. Холодильники закрывают сверху трубками с натронной известью, чтобы предотвратить попадание двуокиси углерода из воздуха. Если исследуемое вещества не

растворяется в спирте его предварительно растворяют в подходящем растворителе, который не реагирует со щелочью. По окончании омыления содержимос колб, не охлаждая, титруют 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталиена до исчезновения разовой окраски.

Анализируют две пробы, параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение. Число омыления ( в мг KOH/г) рассчитывают по формуле:

$$\text{ЧО} = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0,028 \cdot 1000}{g}$$

$V_1$ - обьём 0,5 н. раствора HCl, из расходуванного на титрование контрольной пробы, мл;

$V_2$ - обьём 0,5 н. раствора HCl, из расходуванного на титрование рабочей пробы, мл;

F-правочный коэффициент 0,5 н. раствора HCl.

0,028- количество KOH, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора HCl, г;

g- навеска анализируемого веществ, г.

#### **2.5.4. Метод определения прочности при разрыве резины.**

Прочность характеризует способность тела противостоять разрущему действию механических напряжений.

Прочностные показатели используются для количественной оценки свойств резин и каучуков, при разработке рецептур смесей и подборе оптимальных условий вулканизации, а также для контроля качества резин различного назначения.

Основными показателями прочности при статическом разрушении являются:

1. предел прочности при разрыве-напряжение, соответствующее моменту полного разрушения образца.
2. Относительное удлинение при разрыве.
3. Удельная работа разрушения.
4. Сопротивление раздиру.

### **2.5.5. Определение относительного удлинения**

Испытания резин на растяжение осуществляются на разрывных машинах с маятниковыми силоизмерителями РМИ-250, РМИ-60 и РМИ-5, которые в настоящее время являются самым распространенным и универсальным видом оборудования.

### **2.5.6. Определение твердости по ТМ-2.**

При этом значение твердости, фиксируемое по шкале, должно соответствовать твердости, указанной на пластинке. До соприкосновения иглы твердомера ТМ-2 с образцом стрелка прибора должна стоять против нулевого деления шкалы. Для испытания применяются образцы в виде шайб или квадратов. Диаметр шайбы или сторона квадрата должны быть равными 5 см, толщина – не менее 6мм.

### ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Действующие в Узбекистане ряд предприятий используют в больших количествах пластификаторы вся масса которых на сегодняшний день импортируется.

Пластификаторами называются низкомолекулярные вещества определенного химического строения, при введении которых в каучуки и резиновые смеси за счет стерических эффектов и изменения энергетических взаимодействий получают более пластичные материалы.

При введении пластификаторов кроме увеличения пластичности уменьшается расход энергии, продолжительность изготовления резиновых смесей и теплообразование в процессе смешения; облегчается диспергирование ингредиентов в каучуке, формование на каландрах и червячных машинах и заполнение сложных форм; снижается температура размягчения смеси в начальный период вулканизации и усадка резиновых смесей при различных способах формования изделий.

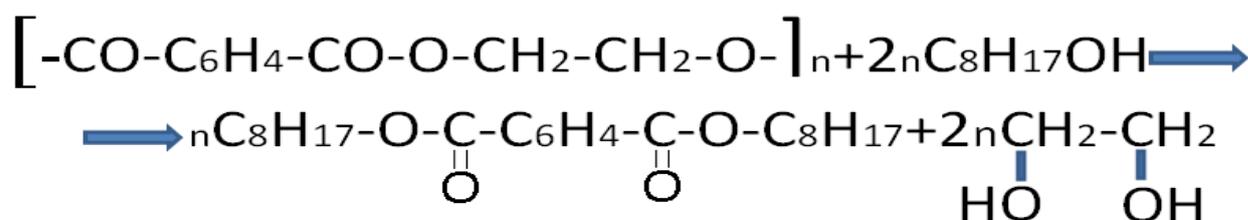
В Узбекистан ежегодно завозится порядка 40000 тонн. полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Он в основном используется для производства тары прохладительных напитков, масел и других жидких продуктов.

Анализ литературных данных показал, что вторичный полиэтилентерефталат (ВЭТФ) может быть хорошим исходным сырьем для получения сложноэфирных пластификаторов [72].

Для расширения направлений переработки вторичного ПЭТФ и исходя из анализа литературных данных, нами были начаты исследования по синтезу сложноэфирных пластификаторов на основе вторичного ПЭТФ. Перспективность данного направления обусловлено тем, что с нахождением условий синтеза сложноэфирных пластификаторов решается очень важный вопрос по производству химического продукта пластификаторов необходимых для производства резиновых изделий и переработки ПВХ.

### 3.1 Исследование условий образования сложноэфирных пластификаторов.

Обычно процессы поликонденсации и переэтерификации сложных полиэфиров осуществляются в среде кислот [73]. Исходя из этого в начале наших исследований синтез сложноэфирного пластификатора путем переэтерификации ВПЭТФ проводили в присутствии серной кислоты. Установку синтеза собрали согласно [74]. Первоначальные исследования реакция переэтерификации ВПЭТФ с октиловым спиртом при их молярных соотношений 1:4 в присутствии серной кислоты даже в течении 10 часов переэтерификации не дало положительных результатов, так как при этом ВПЭТФ только частично набухал в октиловом спирте и масса становилось более темным.



В тоже время в литературе указано, диоктилтерефталат на основе n-октанола, n-деканола и 2-этил гексанола образуется в присутствии катализатора оксалата олова [72]. В этой же работе указано, что сложноэфирный пластификатор с C8 и выше спиртами образуются и в присутствии тетрабутил ортотитаната. Кроме того сложные полиэфиры также хорошо получаются в присутствии титансодержащих катализаторов [73].

Поэтому дальнейшие исследования процессе алкоголиза ВПЭТФ с октиловым спиртом проводили в присутствии катализатора тетрабутоксититана.

Реакцию переэтерификации ВПЭТФ проводили при молярных соотношения ВПЭТФ : октиловый спирт 1:3 в присутствии катализатора тетрабутоксититана при температуре 190° С в токе азота и в течении 8 часов. При этих условиях через 2 часа от начале реакции выделяется

низкомолекулярные продукты переэтерификации. После окончания синтеза реакционная смесь подвергалась вакуум перегонке, при котором с другими низкомолекулярными соединениями также отгоняли и не вступившую в реакцию октиловый спирт. Этим продуктам должен быть этиленгликол. Причем при полном алкоголизе должен выделяться 2 моля этиленгликоля по следующей схеме:

Таблице 3.1.1.

Физико-химические свойства синтезированного сложноэфирного пластификатора на основе ВПЭТФ

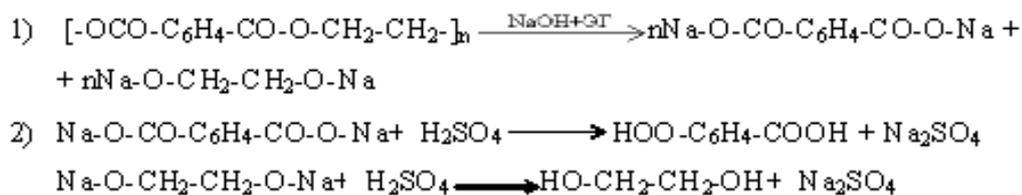
Наименование исходных продуктов и их молярное соотношение	Физико-химические свойства			
	Кислотное число, мгКОН/г	Эфирного. Число, мгКОН/г	Молекулярный масса	Температура плавления, °С
ВПЭТФ: ОКСП 1:3	0.12	114	361	60-68

Как показывают данные таблицы молекулярная масса синтезированного соединения равно 361, а теоретическая молекулярная масса диоктилтерефталата 390. Кислотное число у нашего продукта 0,12, у чистого ДОФ 0,07, эфирное число 186 и 114-196 соответственно. Обращает на себя внимание кто, что обычный ДОФ имеет жидкую консистенцию, а синтезированные нами ДОФ по всей вероятности имеет в своем составе немного примесей, из-за чего они при комнатной температуре имеют пастообразную консистенцию.

Близость этих показателей свидетельствует о том, что идет полный алкоголиз ВПЭТФ с октиловым спиртом.

Для подтверждения вышесказанного нами осуществлен встречный синтез сложноэфирного пластификатора из терефталевой кислоты, полученной и ВПЭТФ.

Условия получения терефталевой кислоты выбрали из методики приведенной в интернете [71]. При этом реакция гликолиза протекает по схеме:



Выход терефталевой кислоты составил 81 % от теоретического. Анализ полученной терефталевой кислоты показывает, что она имеет кислотное число равное 635, что хорошо согласуется с теоретическими данными для терефталевой кислоты. Затем нами по вышеуказанной методике синтезированы сложноэфирные пластификаторы в соотношении кислоты на спирт 1:3 моль на моль в присутствии катализатора тетрабутоксититана. Полученный продукт имел коричневый цвет и характеризовался коричневого и следующими физико-химическими свойствами (таблица 3.1.2).

Таблице 3.1.2.

Физико-химические свойства синтезированного сложноэфирного пластификатора на основе терефталевой кислоты синтезированной из

#### ВПЭТФ

Наименование	Физико-химические свойства синтезированных продуктов			
	Кислотное число, мгКОН/г	Эфирного число, мгКОН/г	Молекулярный масса	Температура плавления, °С
ТФК:ОКСП	1.4	196	249	47-52

Далее для получения полной информации нами изучены строения синтезированных сложных пластификаторов методом ИК спектра. На ИК спектре октилового спирта (1) имеются полосы пропускания ОН- групп при  $3337 \text{ см}^{-1}$ , полосы поглощения  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3-$  при  $2927 \text{ см}^{-1}$ ,  $1466 \text{ см}^{-1}$

соответственно. На ИК спектре терефталевой кислоты (2) имеются полосы пропускания Ar-COОН – групп при  $1687\text{ см}^{-1}$ ,  $1285\text{ см}^{-1}$ , полоса пропускания характерные для ароматических соединений при  $1574\text{ см}^{-1}$ ,  $1509\text{ см}^{-1}$ .

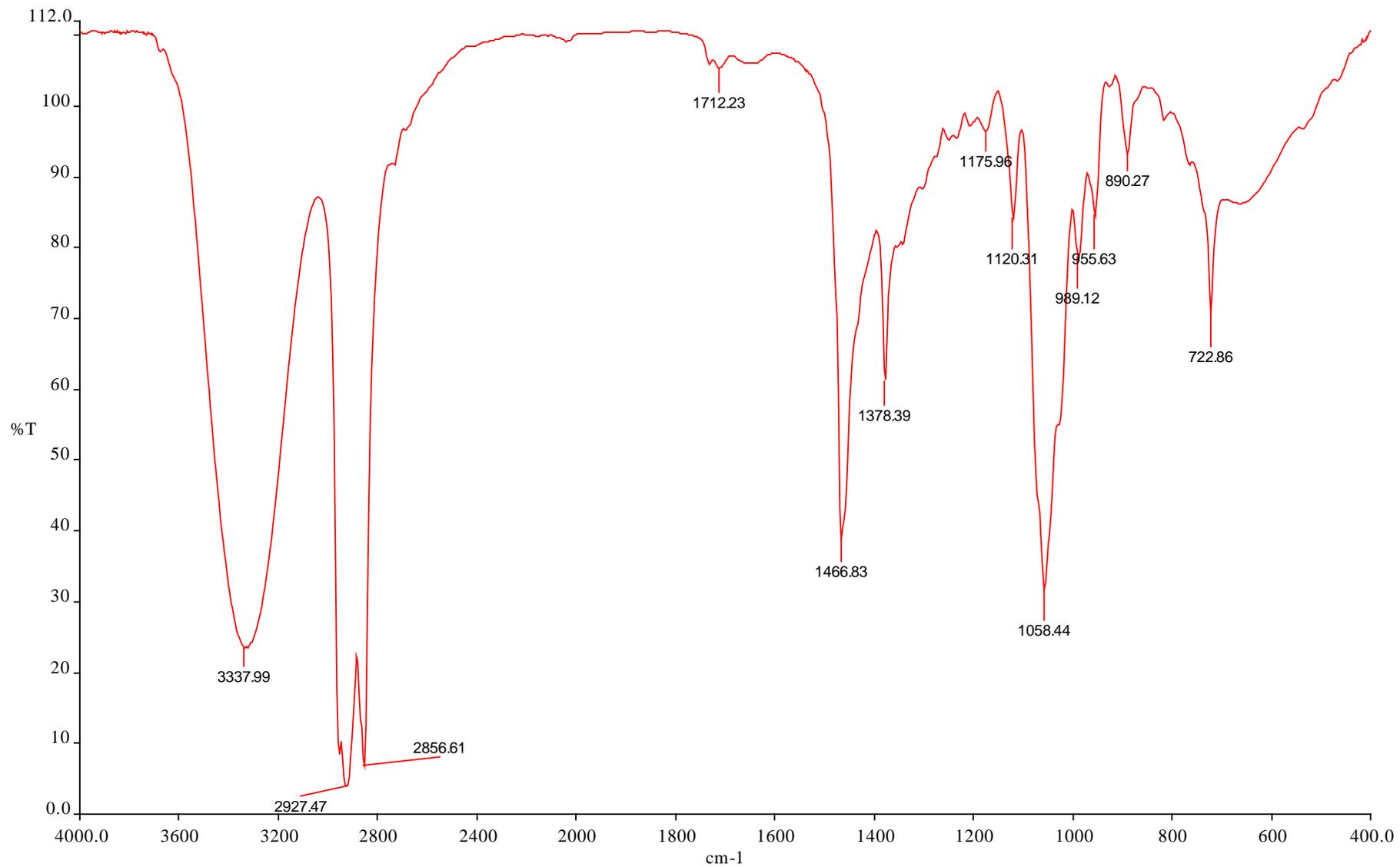


Рисунок 1. ИК-спектр октилового спирта

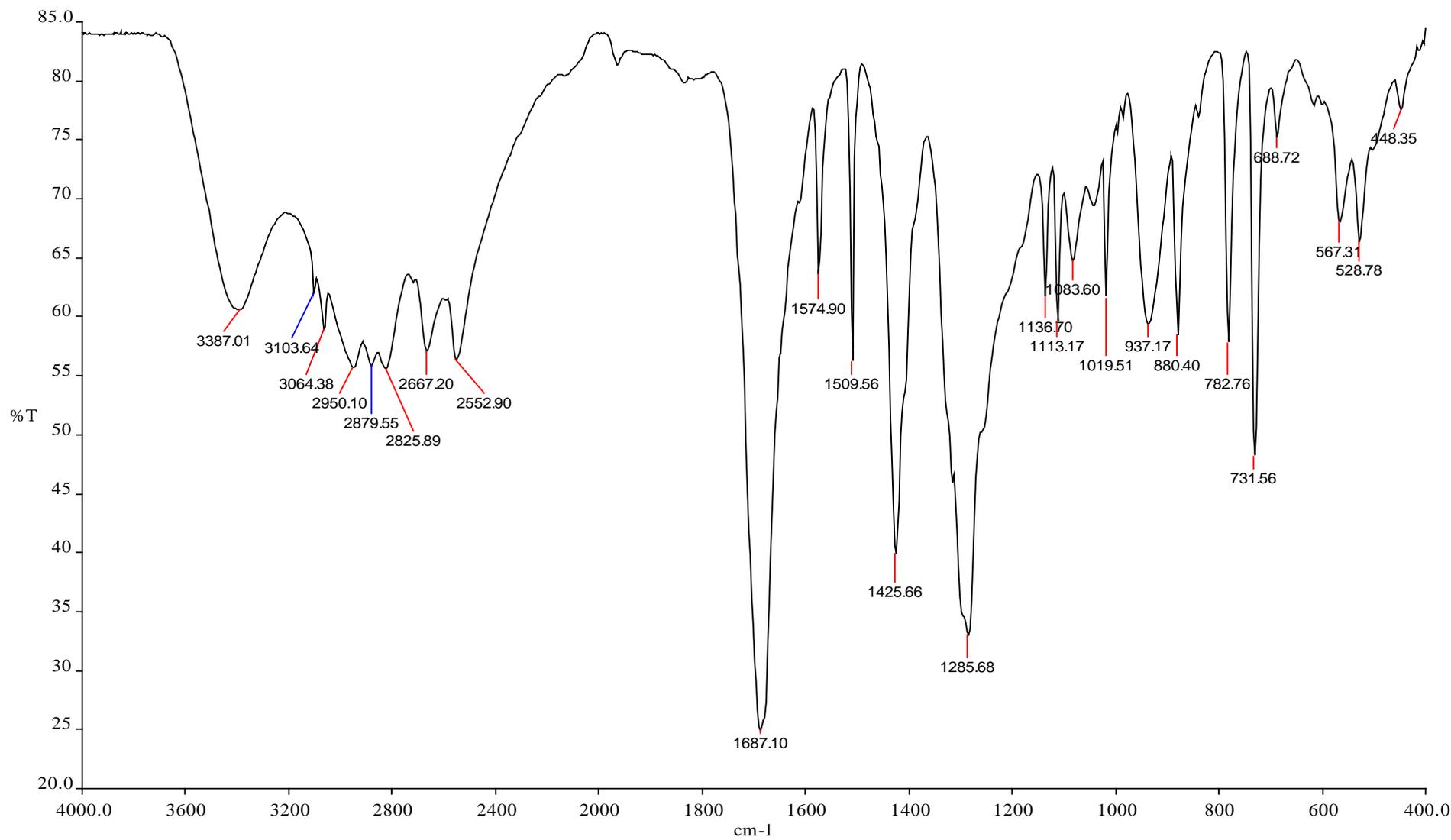


Рисунок 2. ИК-спектр полученного терефталевой кислоты.

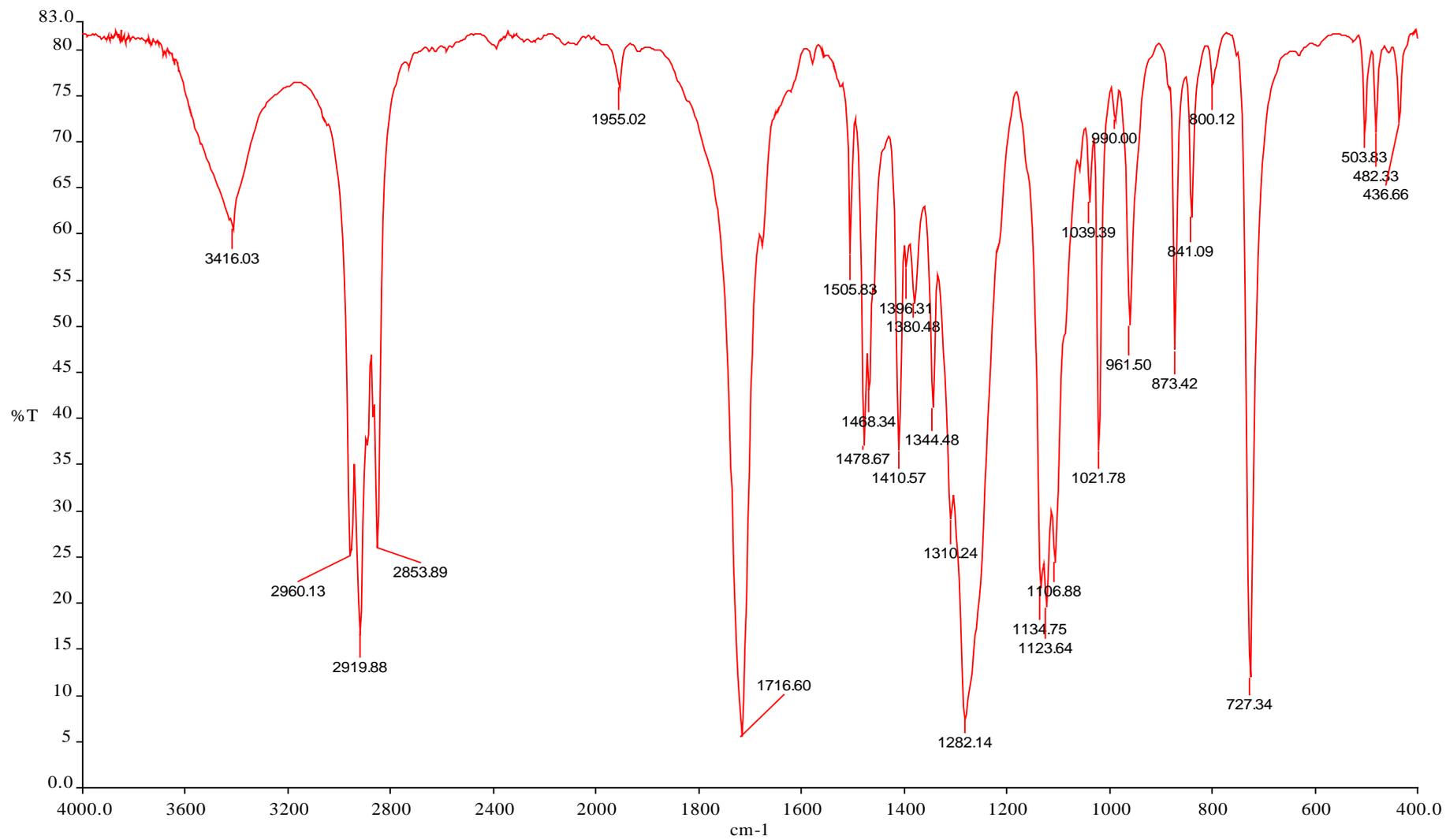


Рисунок 3. ИК-спектр синтезированного сложного пластификатора на основе ВПЭТФ

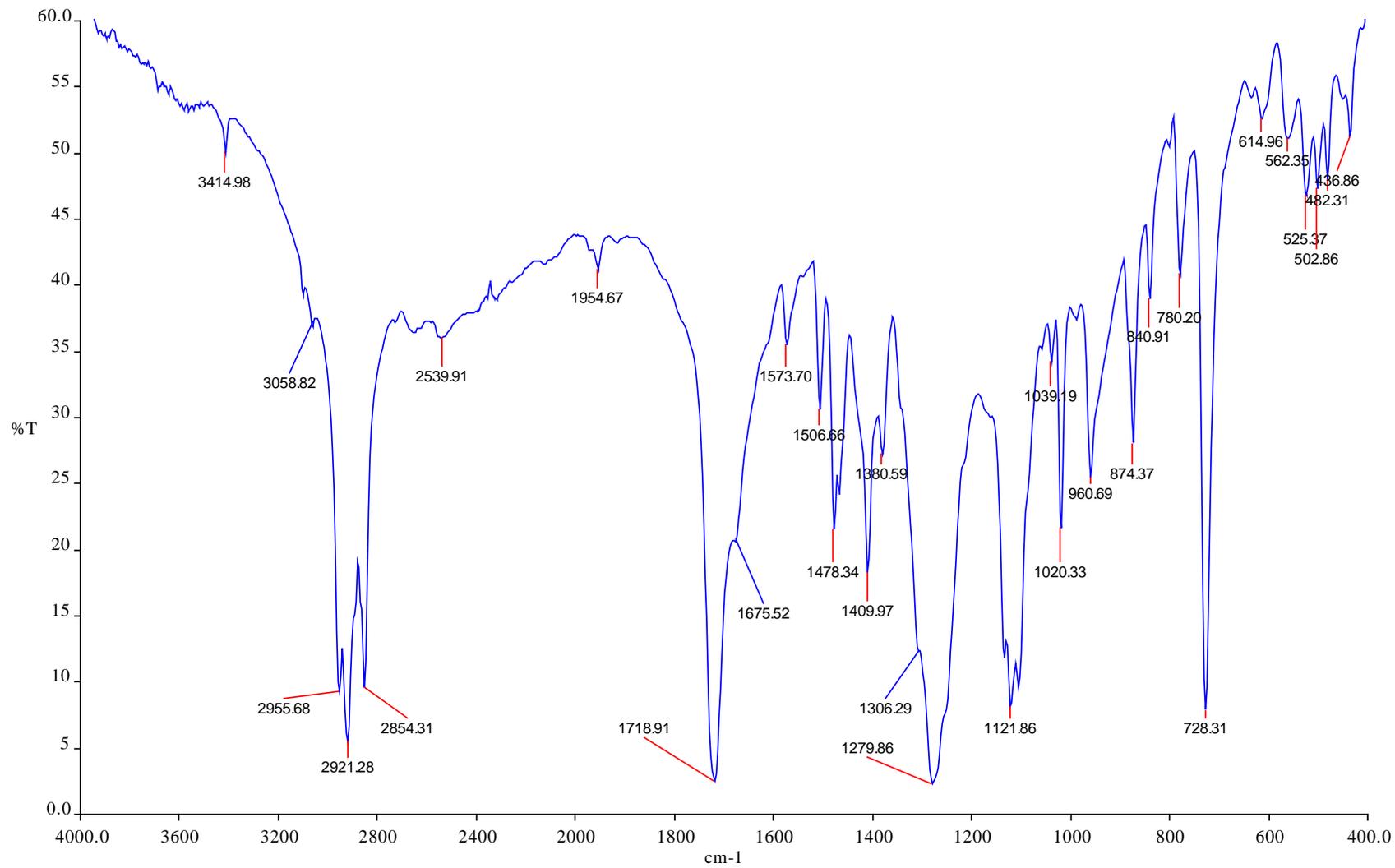


Рисунок 4. ИК-спектр синтезированного сложного пластификатора на основе ТФК.

А на ИК спектрах сложных пластификаторов на основе ПЭТФ (3) наблюдается резкое уменьшение полосы пропускания ОН –связей при 3416 см<sup>-1</sup>, при 1716 см<sup>-1</sup> имеется полоса пропускания для сложно эфирной группы –СО-О-. В этом спектре также имеются полосы пропускания при 1282 см<sup>-1</sup> Ar-СОО- связей. В другом образце (4) наблюдается такие аналогичные явления. Но в ИК- спектре этого образца происходит исчезновение пиков ОН – связей и появления сложно эфирного группы свидетельствуют об образования сложных эфиров, т.е образования сложноэфирного пластификатора..

### 3.2. Разработка резиновых смесей из сложных пластификаторов.

Резиновые смеси, из которых изготавливаются изделия, должны обладать определенной пластичностью, чтобы им можно было придавать требуемую форму, и каркасностью- для сохранения этой формы в невулканизованном виде. Обычно смеси представляют собой многокомпонентные системы, и для обеспечения высокого качества вулканизата они должны иметь однородную структуру ( гомогенность). Получение такой структуры- сложная задача, так как в реологическом отношении смеси имеют аномально-вязкие свойства

Далее свои исследования начали с выбора рецептуры для приготовления резиновых смесей. Рецептуру выбрали традиционную [6] (табл.3.2.1).

Таблица 3.2.1

Рецептура для приготовления резиновых смесей

Ингредиенты	Количество вес. ч. на 100 вес.ч каучуков
СКМС-30АРКМ-15	100
Сера	2
Тиурам	1
Окись цинка	5

Каолин	100
Пластификатор	2

Из таблице 3.2.1 видно, что количество пластификатора добавляем в количестве 2 масс. част.

Резиновый смесь приготавливаем в вальцах при общей продолжительности 30 минут.

Смеси приготавливали из каждого образца и для сравнения были использованы промышленные пластифицирующие вещества – такие, как, диоктилфталат и стеарин.

После приготовления резиновой смеси отдельно взвешивали 200 гр резинового смеси и получены пластина для определения физико-механических свойств резины. Условия вулканизации осуществлен при 160°C и продолжительности 20 минут. Полученные резиновые листы подвергали к физико-механическим испытаниям. Физико-механические свойства испытанных образцов приведении в рисунке 5-7.

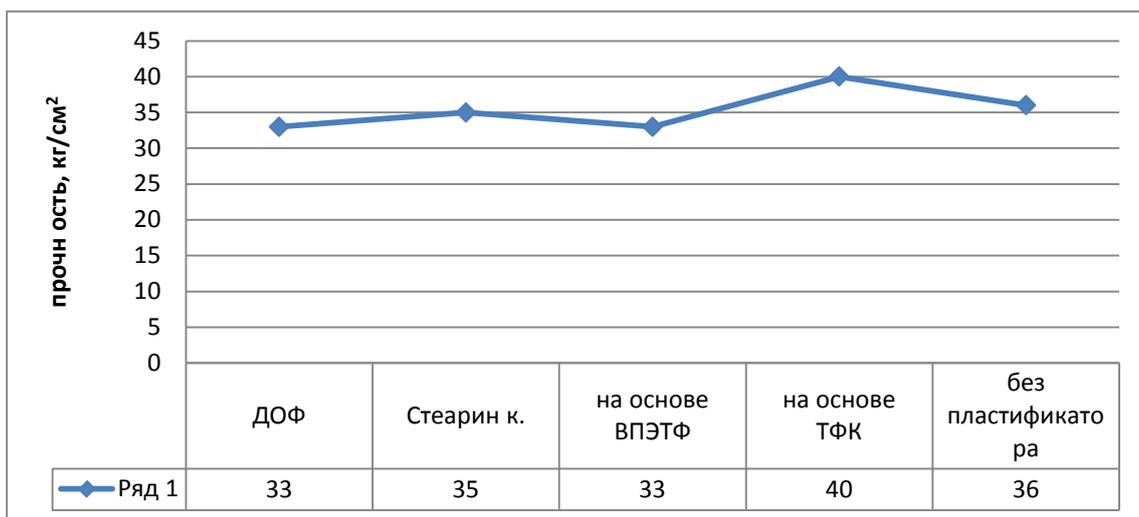


Рисунок 5. Зависимость прочности резиновых пластин при разрыве от вида использованных пластификаторов

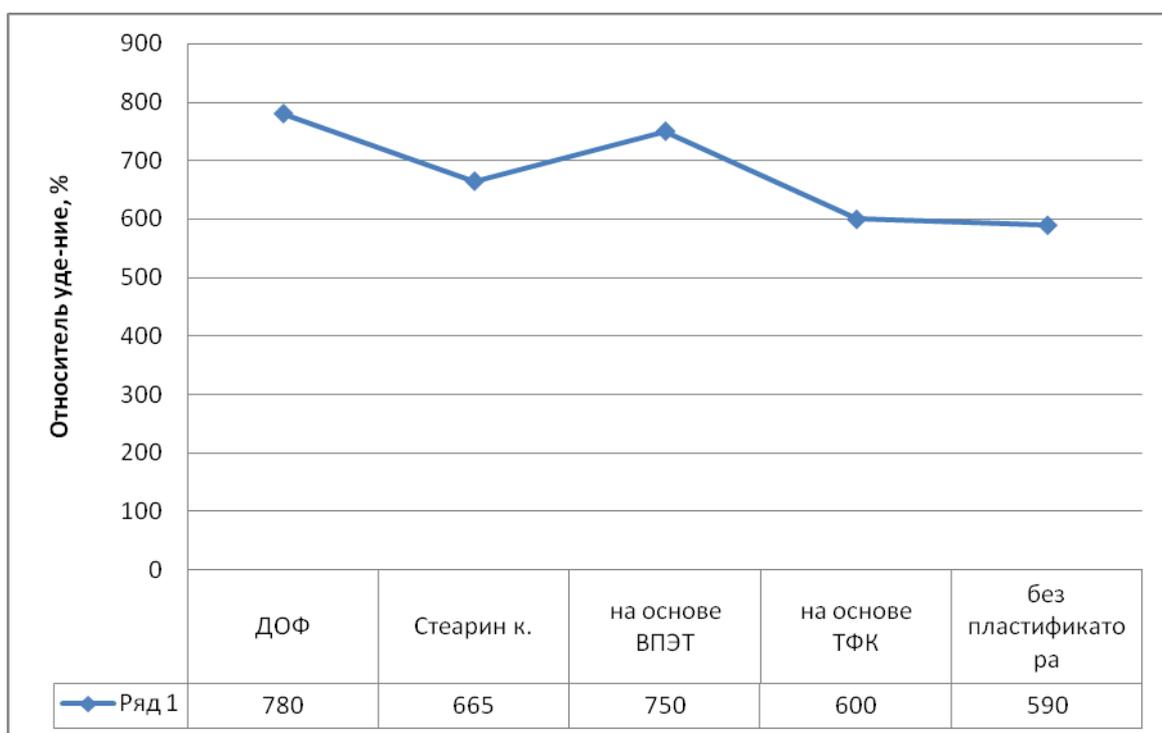


Рисунок 6. Зависимость относительного удлинения резиновых пластин при разрыве от вида использованных пластификаторов

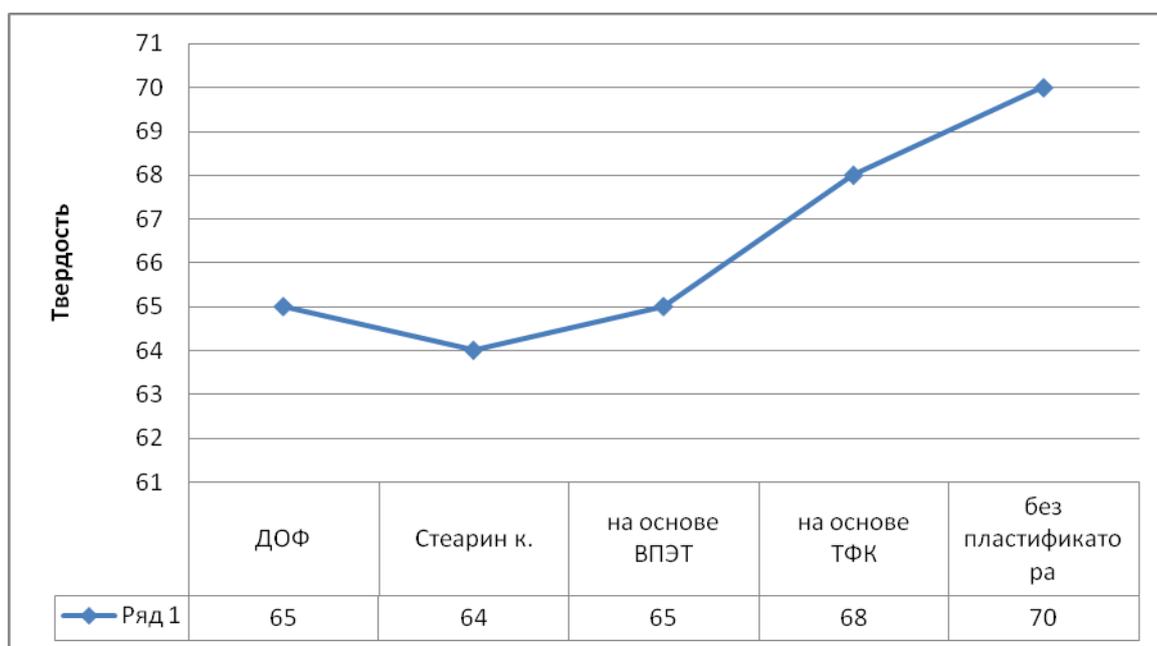


Рисунок 5. Зависимость твердости резиновых пластин от вида использованных пластификаторов

Из данных Рис. 5-7 видно, что резиновые пластины полученные как на основе традиционных пластификаторов, так и на основе пластификатора полученного из ВПЭТФ показывают приблизительно одинаковые результаты.

При использовании в качестве пластификатора сложного полиэфира на основе терефталевой кислоты значения прочности и твердости выше чем у аналогов, а относительное удлинение ниже, т.е почти как без использования пластификатора.

Таким образом, комплекс исследований показал возможность получения сложноэфирных пластификаторов для резиновых смесей из вторичного полиэтилентерефталата и октилового спиртам. В качестве пластификатора более эффективно влияет сложноэфирный пластификатор на основе ВПЭТФ чем на основе терефталевой кислоты.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность синтеза сложноэфирного пластификатора из вторичного полиэтилентерефталата.
2. Изучены физико-химические свойства и строения синтезированных сложноэфирных пластификаторов.
3. Показано, что резиновые пластины полученные на основе вторичного полиэтилентерефталата и традиционных пластификаторов имеют аналогичные показатели. А резиновые пластины на основе пластификатора из терефталевой кислоты по эластичности и относительному удлинению уступает вышеперечисленным образцом.
4. Дальнейшие исследования в этом направлении необходимо продолжить с точки зрения более глубокого изучения структуры сложноэфирных пластификаторов на основе ВПЭТФ и терефталевой кислоты.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященным итогам 2013 года и приоритетом социально-экономического развития на 2014 год.
2. Тиниус, К. Пластификаторы [Текст] / К. Тиниус. М.: Химия, 1964.-916 с.
3. Литвинова, Т. В. Пластификаторы для резинового производства [Текст] / Т. В. Литвинова // Темат. обзор. Сер. "Производство шин, РТИ и АТИ." М.: ЦНИИТэнефтехим, 1971. - 87 с.
4. Энциклопедия полимеров [Текст] / Ред. Коллегия: главн. ред. В. А. Каргин и др. Т. 1. М.: Советская энциклопедия. 1972. - 1221 с.
5. Литвинова, Т. В. Пластификаторы резиновых смесей [Текст] / Т. В. Литвинова // Темат. обзор. Сер. "Производство шин, РТИ и АТИ." М.: ЦНИИТэнефтехим, 1971. - 87 с.
6. Кошелев, Ф.Ф. Общая технология резины [Текст] / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, А. М. Буканов. - Изд. 4-е, перераб. и доп. - М.: Химия, 1978.-528 с.
7. Пластификаторы и защитные агенты из нефтяного сырья [Текст] / Под ред. И. П. Лукашевич и Н. А. Пружанской. М.: Химия, 1970. -208 с.
8. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров [Текст] / А. А. Тагер. М.: Химия, 1978.-544 с.
9. Цветков, В. М. Структура макромолекул в растворах [Текст] / В. М. Цветков, В. Э. Эскин, С. Я.Френкель. М.: Наука, 1964. - С. 286.
10. Федюкин, Д. Л. . Технические и технологические свойства резин [Текст] / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. М.: Химия, 1985. - 240 с.
11. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. М.: Химия, 1983. - 248 с.
12. Jackson, W. I. e. a. *Advanc. Chem. Ser.*, 1965, No 48, p. 18.
13. *J. Appl. Polymer Sci.* 1967, v. 11, №2, p.211.
14. Каргин, В. А., ДАН СССР [Текст] / В. А. Каргин, Ю.М. Малинский. 1950, т. 73, № 5, С. 967-970.

15. Барштейн, Р. С. Пластификаторы для полимеров [Текст] / Р. С. Барштейн, В. И. Кирилович, Ю. Е. Носовский. - М.: Химия, 1982. - 200 с.
16. Kelley, F. N. Polymer Sci. [Текст] / F. N. Kelley, F. J. Bueche. 1961, v. 50, p. 549-554.
17. Fujita, H. J. Chem. Phys. [Текст] / H. Fujita, A. Kishimoto . 1961, vol. 34, p. 393-403.
18. Kanig, G.- Koll-Ztschr. u. Ztschr. Polymer, 1963, Bd 190, N 1, S.27-36.
19. Gibbs, J. N., Di Marzio E. A., J.Chem. Phys., 1958, v. 28, № 3, p.373-383.
20. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров [Текст] / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина: Учеб. пособие для вузов. - М.: Химия, 1989. - 432 с.
21. Каргин, В. А. и др., ДАН СССР [Текст] / В. А. Каргин. 1960, т. 135, №2, С. 357-360.
22. Болотина, Л. М. Этерификация фталевого ангидрида высшими спиртами в присутствии титановых катализаторов [Текст] / Л. М. Болотина, А. И. Куценко, Е. Г. Максименко. // Пластические массы, 1973, № 7. - с. 13-15.
23. Франц. пат. 1490653, 1967.86
24. Инд. пат. 89985, 1965.
25. Нильсен, Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - Пер. с англ. канд. техн. наук П.Г. Бабаевского. - М.: Химия, 1978.-312 с.
26. Теплофизика метастабильных жидкостей. Свердловск, УНЦ АН СССР, 1987.
27. Пригожий, И., Дефей Р. Химическая термодинамика [Текст] / Пер. с англ. Под ред. В.А. Михайлова. Новосибирск, Наука, 1966.
28. Щербань, А. И. Органическая химия [Текст] / А. И. Щербань: Учебник. - Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 1980. -360 с.

29. Томас, Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы [Текст] / Ч. Томас Под ред. доктора хим. наук, проф. Рубинштейна. М.: Мир, 1973.-388 с.
30. Меншуткин, Н. А. ЖРКФХО [Текст] 1877, т. 9, с. 316.
31. Болотина, Л. М. Кинетика этерификации моно-2- этилгексилфталата 2-этилгексанолом в ди-2-этилгексилфталате [Текст] / Л. М. Болотина, Е. Г. Максименко, А. И. Куценко // Химическая промышленность, 1975, № 7, с. 19(499)-21(501).
32. Филдр, Р. Органическая химия титана [Текст] / Р. Филд, П. Ко-ув. М.: Мир, 1969.
33. Авт. свид. 329167. Болотина Л.М., Куценко А.И., Лихачевская А.П.
34. Болотина, Л. М. Усовершенствование технологии производства сложноэфирных пластификаторов, Куценко А.И. [Текст] / Л. М. Болотина // Химическая промышленность, 1974, № 1. - с. 10-13.
35. Носовский, Ю. Е. Разработка непрерывного процесса получения фталатных пластификаторов на алкилтитановом катализаторе. Пласт, массы., 1980, №4, С. 31.
36. Coenen, A. Plasticization and Plasticizer Process, *Advances in Chemistry*, Amer. Chem. Soc, 1965, p. 76.
37. Пат. Япон. 52-35642.
38. Лемман, Г. М. Канд. дис. М.: МХТИ, 1974. - 108 с.
39. Силинг, М. И., Кузнецов В. В., Носовский Ю. Е. и др. - Кинетика и катализ, 1986, т. 27, вып. 1, С. 98-102.
40. А.с.589740(СССР)
41. Сорокина, И. А. Автореф. канд. дис. М., НИИПИМ, 1974.
42. Koroly I., Beavers E. - *Industr. Eng. chem.*, 1953, vol. 45, N 5, p. 1060-1063.
43. Пат. 3284399, 1966 г. (США).
44. Пат. 3644291, 1972 г. (США)
45. Понкратов В. А., Волков М. Н., Черкоулосова Н. Ю. „Полимерные композиционные материалы и покрытия” *Материалы 3 международной*

- научно- технической конференции. Ярославль. 20-22 мая 2008, Ярославль: ЯГТУ. 2008 С 330-333 Библ 4. Рус. РЖХ 09.17-19У.64.
46. Заявка 2916201. Франция. МПК<sup>8</sup> К 5/12 (2006,01). Soc. De Technologie Michelin, Michelin Recherche et Technique S. A. Lopitaux Garantie № 0703508: Заявл 15.05.2007 : Опубл 21.11.2008. Фр. РЖХ 09.19-19У.39П.
47. Пат 2255944. Россия, МПК<sup>7</sup> С 08 К 5/05 Шутилин Ю. Ф., Гребенникова О.И., Данковцев В. А., Осошник И. А. №200411 3705\04; Заявл-05.05.2004 Рус. РЖХ 05.22-19У.9П.
48. Al- Malaika S., Kong W. Polymer 2005.46 №1 С 209-228ю Англ. РЖХ 06.21-19У.69.
49. Широкова Е.С., Фомин. С.В.Вести. Казан. Технол. ун-та 2008. №6, ч1 с 100-103, 257, 3 табл 9 Рус: рез: англ. РЖХ. 09.16-19У.81.
50. Maeda M., Bohm R, GAK: Gummi, Fosern, Konstst.2009.62. №6, с 372-376, табл 5. Нем:рез. Англ. РЖХ 09.22-19У.3
51. Масколюнайте О. Е., Морозов. Ю. А., Сухунин Н. С., Блинов В. С. Каучук и резин 2006 №3, с 14-17,48 2 ил. Табл 3. Библ 7. Рус: рез. Англ. РЖХ. 07.06-19У.87.
52. Ida Shin- Ishiro., Yamomoto Hiroko., Terunuma Mai., Ito Masayoshi. Jap/ J/ polym. Sci and Technol.2009.66. №2, с 55-60 Библ. 16 Яп: рез. Англ. РЖХ. 10.17-19С.159.
53. Li Gui-juan, Xu Xiao-duo, Ron Xiu-li, Lin Rui. Polym Mater. Sci and Technol.2008.24. №6, с 121-124 Библ 7.. Кит: рез. Англ РЖХ. 09.18-19С.529.
54. Baxi R. N., Pathak S. U., Peshwe D.R. J. Appl, Polym.Sci 2010. 115. №26 с 928-934. Англ. РЖХ. 10.22-19Т.121.
55. Xiang-binWang , Hong Wang, Qing- jie Yu, Cheng- dian Wang. Polyester Ind. 2002.15. №2, с 27-30. Табл 5. Кит: рез. Англ. РЖХ. 06.16-19С.421
56. Мамедов А.Г, Кузьмин И.В, Долинская Р. М, Щербина Е.И. Матер. технол. инструм. 2004.9. №4, с 65-69, 4 ил. табл 6. Библ 5. Рус. РЖХ. 06.03-19У.73.

57. Холодняк В.В, Кидюков Ю.П, Гак В. С. Вопр. химии и хим технол. 2009 №3, с 97-99,224,230, табл 2. Библ 4. Рус. Рез. Укр. Англ. РЖХ. 10.10-19У.42.
58. Абдуллаев Р.А, Овчинникова Г.П, Артёменко С.Е. Доклады международной конференции „Композит-2007” Саратов. 3-6 июля 2007. С 437-439. Библ. Англ. РЖХ. 08.07-19Т.290.
59. Stehr J. Kautsch und Gummi Kunstst 2007.60. №1-2, с 14-19, 9 ил. табл 6. Библ 2. Нем. Рез. Англ. РЖХ. 09.22-19У.100.
60. Tataroglu Firdavsi S, Mansoori Yagoub, Eslami Parvin Alizadeh. Процессы нефтехимии и нефтеперераб. 2005. №2, с 82-91,112, 4 ил. табл 1. Библ 18. Англ рез. Азарб. РЖХ 06.12-19Ж.155
61. Бурыкина О В. Изв. Вузов. Хим и хим технол. 2005. 48 №9, с 135-136,164. 2 ил. Библ 2. Рус. рез. Англ. РЖХ 06.09-19С.410
62. Пат 2263658. Сирек Милан, Ирошек Ярослав. Россия МПК<sup>7</sup> С 07 С51/09, В 29 В 17/02. № 2002 126254/04; Заявл 08.03.2001; Оpubл. 10.11.2005. Рус
63. Шутилин Ю Ф, Данковцев В А, Гребенникова О И. Изд-во Казан. Гос. Технол. ун-та. 2006, с24-27. Рус. РЖХ 07.01-19У.40.
64. Гребенникова О И, Данковцев В А. 2005, 9с. Библ9. Рус. Деп. 06.05.2005. № 671-В 2005. РЖХ 05.06-19Т.223 ДЕП.
65. Шутилин Ю Ф, Данковцев В А, Гребенникова О И. Всероссийская научно-техническая конференция „Наука- производства- технологии- экология” Киров 2004. Сборник материалов. Т 3хФ, БФ. Киров 2004. С136-138. Табл 2. Библ 3. Рус. РЖХ 04.19-19У.93.
66. Бахтигариеева Л Т, Рахматуллина Ф Т. Наука, технология, производства: Тезисы докладов межвузовской научно- практической конференции, Уфа 2005. Изд-во УГНТУ 2005, с 115-117. Рус. РЖХ 07.09-19Н.55.
67. Богачева Т.М., Ликумович А, Г. Международная молодежная научно-практическая конференция „Альфред Нобел и достижения мировой науки и цивилизации за 110 лет” Сборник материалов. Казань 2011. С 48 Рус РЖХ. 12.07-19У.289.

68. Jiang Bing-yan, Ji Hong-gua, Liao Bing, Liu Hai-lu, Pang Hao. *Jingxihuagong = Fine Chem.* 2011.28, №10, с. 1004-1009. Библ. 14. Кит.; рез. Англ. РЖХ 12.04-19С.499.
69. Estman 168 non-phthalate plasticizer. *Plast. Eng.* 2011.67, №6. с.36. Англ. РЖХ 12.04-19Т.40
70. Li Ming, Yuan Jinfeng, Pan Mingwang, Song Hui, tang Lidan. 2012.28, № 1, с.37-40,44. Библ. 6. Кит.; рез. Англ. РЖХ 13.04-19Т.9.
71. Интернет. <http://chemistryandchemists.narod.ru/>
72. EP 1 316 575 A1/ Sika Schweiz A G. Int Cl<sup>7</sup>: C08G63/46? C08G 63/50 Nem. 04.06.2003
73. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Химия 1988.
74. А.М. Торопцева и др. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград, изд. «Химия», 1972. стр.416.

# **ПРИЛОЖЕНИЯ**