

## Получаване на нефталатни пластификатори за поливинилхлоридни пластизоли

Антония Илиева, Милчо Скумов, Севдалина Турманова

**Preparation of non-phthalate plasticizers for polyvinyl chloride plastisols:** The paper describe a method for the preparation of non-phthalate plasticizers by esterification of adipic acid with 2-ethyl-1-hexanol and 1-octanol. It has been shown that the speed of reaction with 1-octanol was higher than that with toluene used as solvent. The products were analyzed by IR – spectrophotometry. It has been determined that observed bands at  $1736\text{ cm}^{-1}$  corresponded to the ester groups.

**Key words:** plasticizers, phthalate plasticizers, non-phthalate plasticizers plasticized polyvinyl chloride

### ВЪВЕДЕНИЕ

Използваните в полимерната химия пластификатори представляват диестери на дикарбоксилни киселини с моновалентни алкохоли. Доскоро най-голямо приложение намираха естерите на о-фталовата киселина: дибутил- и диоктилфталат.

Резултатите от изследванията върху здравната безопасност при използването на фталатите довеждат до намалено търсене на Европейския пазар на най-известните фталати, като диоктилфталат или ди-2-етилхексилфталат (DOP/DEHP). Търсенето на DEHP започва да намалява от 1999 г., което допълнително се засилва след изследване на шведски и датски учени от 2004 г., които установяват зависимостта между алергиите и DEHP. През юли 2005 г., ЕС забранява използването на ди-2-етилхексилфталат (DEHP), ди-п-бутилфталат (DBP), бутилбензилфталат (BBP), диизонилфталат (DINP), диизодецилфталат (DIDP) и ди-п-октилфталат (DNOP) във всички артикули за деца [1-12].

Създадените обстоятелства принуждават производителите да търсят алтернативни и безопасни за здравето пластификатори, които да не съдържат вредните за здравето фталатни пластификатори. Вместо тях започват да се използват аналогичните естери на адипиновата, терефталовата, 1,2-циклохександикарбоксилната и други киселини. Най-често това са естери с  $C_8$ -алкохолите – диоктиладипинати. Успоредно с това за нехранителни цели (в строителството и др.) продължават да се използват и фталатните естери.

Целта на настоящото изследване е да се разработи ефективен метод за синтез на естери на адипиновата киселина с  $C_8$ -алкохоли. Предложеният от авторите подход включва следните етапи:

- синтезиране на пластификатори за поливинилхлорид, които да са безопасни за здравето, според изискванията на EFSA и да са икономически изгодни;
- изготвяне на методика за синтезиране на нефталатни пластификатори;
- анализиране на получените продукти.

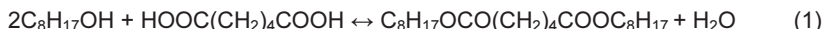
### ЕКСПЕРИМЕНТ

#### Използвани материали и реактиви

Толуен  $C_6H_5CH_3$  (ХИМАТЕХ ЕАД, София; 99%); 2-етил-1-хексанол  $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$  (Merck; 99%); 1-октанол  $C_8H_{17}OH$  (SAFC, Germany; 98%); адипинова киселина  $HOOC(CH_2)_4COOH$  (Fluka, Switzerland; 99%); метансулфонова киселина  $CH_3SO_3H$  (Sigma-Aldrich, France; 99,5%), p-толуенсулфонова киселина монохидрат,  $C_6H_5CH_2SO_3H \cdot H_2O$  (Merck; 99%)

**Обща методика за получаване диестерите на адипиновата киселина**

Реакцията, описваща взаимодействието на C<sub>8</sub>-алкохолите с адипиновата киселина е следната:



В облодънна колба от 250 ml се внасят 28,6 g алкохол, 14,6 g адипинова киселина, 0,29 g катализатор и 100 ml толуен. Естерификацията протича при 120-130°C при интензивно разбъркване с магнитна бъркалка. Продължителността на реакцията е около 2 часа. Процесът е реакционно-масообменен: едновременно с химичната реакция протича отделянето на образуващата се вода под формата на азеотропна смес с толуена. Краят на реакцията се определя по прекратяване отделянето на вода.

Следва пречистване на получения продукт, чрез изпаряване под вакуум на излишния толуен. Толуенът се изпарява под вакуум. Остатъкът се разтваря в смес от диетилов етер и вода в количество 200/300 ml и се алкализира с NaHCO<sub>3</sub> до pH = 8, за отстраняване на киселинния катализатор и нереагиралата адипинова киселина. Горният етерен слой се суши с безводен Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и етерът се отдестилира.

**Опростена методика за получаване диестерите на адипиновата киселина.**

Тази методика се различава от описаната по-горе по начина на провеждане естерификацията и по отделянето и пречистването на получения естер.

Реакцията се провежда без добавяне на толуен, но в излишък от алкохол – 1-октанол. Водата се отвежда от зоната на реакцията чрез азеотропната смес октанол-вода.

Неутрализирането на реакционната смес се провежда във вида, в който е получена. Промиването става с 5%-ен воден разтвор на Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> до неутрална реакция на лакмус. За по-бързо разделяне на органичния от водния слой, вместо с чиста вода, следващото промиване се извършва с около 10%-ен воден разтвор на NaCl. Органичният слой се отделя и суши с безводен CaCl<sub>2</sub>. Последната операция е отдестилиране на излишния октанол под вакуум на водна помпа.

**Анализ на реакционния продукт**

Анализът на получените при естерификацията продукти е направен чрез ИЧ-спектроскопия.

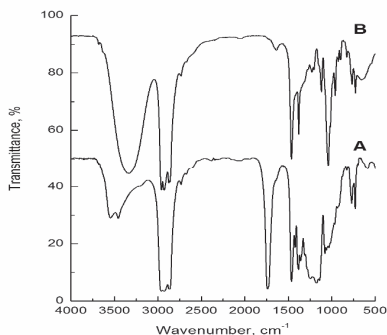
Инфракчервените спектри на изходните алкохоли и получените естери са регистрирани на спектрофотометър Bruker (Germany), FT-IR Tensor-27, в интервала 400 до 4000 cm<sup>-1</sup> (разделителна способност 1 cm<sup>-1</sup>), калиброван с използване на полистиренов тънък слой. Анализите са проведени при стайна температура с използване на КВг дискова техника. Към ~1 mg от всеки образец се добавят ~100-150 mg спектрално чист КВг на (Merck) и след хомогенизиране се таблетират при налягане 15 Мра, посредством хидравлична преса под вакуум в специална дюза.

**РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ**

Първите синтези на диестера на адипиновата киселина са проведени по обща методика: взаимодействие на адипиновата киселина с 10% -ен излишък от 1-октанол или 2-етил-1-хексанол в присъствие на 1% (масов) катализатор – метансулфонова или *p*-толуенсулфонова киселина. Реакцията протича в присъствие на толуен, като при отдестилирането на образуваната азеотропна смес, водата се отделя като долен слой и се отвежда от системата. При температура 120-130°C естерификацията продължава 2 часа.

Идентифицирането на наличните функционални групи и химични връзки е на базата на спектрални изследвания, регистрирани в интервал 400-4000 cm<sup>-1</sup>. На фиг.

1 са представени ИЧ-спектри на диоксиладипата, получен при реакциите на адипиновата киселина с 2-етил-1-хексанол и 1-октанол.



Фиг. 1. ИЧ-спектър на диоксиладипат с 2 – етил-1-хексанол (А) и 1-октанол (В).

Спектрите са аналогични. Появяват се деформационни трептения на метиленовата група се потвърждава от ивиците при  $1466$  и  $725\text{ cm}^{-1}$  като това изместване до  $725\text{ cm}^{-1}$  е характерно за въглеводородите, с което се доказва наличието на 2-етил-1-хексанол и 1-октанол. Появяват се ивици при  $2927$  и  $2856\text{ cm}^{-1}$ , отговаря на валентните симетрични трептения на метиленовите групи. Ивицата с голям интензитет при  $1736\text{ cm}^{-1}$ , отговаря на валентното трептение на връзката  $\text{C}=\text{O}$ , когато съединението е естер. Поглъщането при  $1173\text{ cm}^{-1}$  съответства на  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  връзката в естера. Не се появяват характерните ивици за хидроксилните групи при  $3302\text{ cm}^{-1}$ , което е доказателство за пълното отсъствие на свободен нереагирал алкохол. От спектъра се вижда, че няма ивица характерна за карбоксилните групи от адипиновата киселина. Ивица при  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  не се наблюдава. Отсъства и ивица при  $1700\text{ cm}^{-1}$  за  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$  в  $\text{COOH}$ , което доказва, че тази група е взаимодействала напълно.

Следващите експерименти са насочени към подобряване на методиката за синтез, изразяващо се в намаляване на използваните реактиви и броя на операциите.

На първо място е предположено, че реакцията може да се проведе без използване на разтворител – толуен, а само на по-голям излишък от алкохол. Освен това, алкохолът също образува азеотропна смес с водата и така може да се използва за отстраняването ѝ от зоната на реакцията. Действително, 1-октанолът образува азеотропна смес с водата с още по-благоприятни свойства: съдържанието на вода в сместа е 90% (обемни), в сравнение с 20,2% (обемни) при сместа толуен-вода [13]. Температурата на кипене на сместа е  $99,4^{\circ}\text{C}$ , по-висока от тази с толуен, която е  $85^{\circ}\text{C}$ .

Друго изменение в методиката е отпадането на разтварянето в диетилов етер. Реакционната смес представлява разтвор в алкохола и така тя се неутрализира без затруднения, както е описано и в експерименталната част.

Изсушаването с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{CaCl}_2$  също може да отпадне, тъй като при следващата дестилация водата се отделя като азеотропна смес в първата фракция. Малко вероятно е при дестилацията на неутрализирания продукт да протече хидролиза на естера от влагата в сместа.

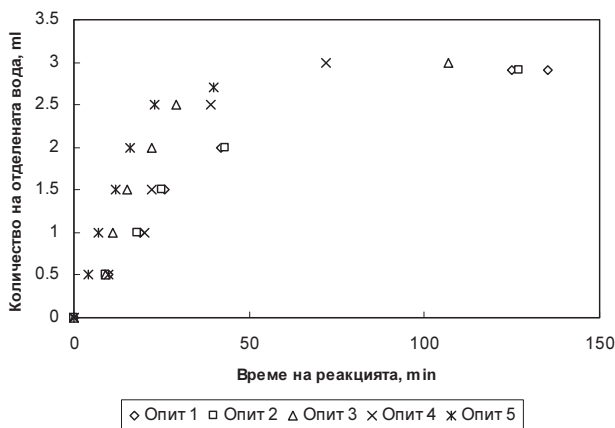
Опростената методика за получаване на естерите на адипиновата киселина могат да се окажат особено полезни при едно следващо приложение на този процес за индустриално производство на пластификатори и пластиколи.

Условията на проведените опити са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Условия на експеримента

Опит №	Алкохол	Катализатор	Разтворител
1.	2-етил-1-хексанол	метансулфонова киселина	толуен
2.	2-етил-1-хексанол	<i>p</i> -толуенсулфонова киселина	толуен
3.	1-октанол	метансулфонова киселина	толуен
4.	1-октанол	<i>p</i> -толуенсулфонова киселина	толуен
5.	1-октанол	<i>p</i> -толуенсулфонова киселина	без разтворител

Реакцията на карбоксилна киселина с алкохол до естер е съпроводена от образуване на вода в еквимолно количество спрямо естера. В случая, при 100% конверсия на адипинова киселина то е 3,6 ml. Общото количество на отделящата се вода и количеството ѝ в хода на реакцията са използвани за изчисляване степента на превръщане и за сравняване на скоростта на естерификацията в различните опити.



Фиг. 2. Изменение количеството на отделящата се вода при естерификация на адипинова киселина с C<sub>8</sub>- алкохоли от времето.

На фиг. 2 е представен ходът на кинетичните криви, построени по измереното количество на отделящата се в хода на реакцията вода. Той показва различна скорост на реакцията в зависимост от природата на алкохола, вида на катализатора и условията на реакцията.

Вижда се, че реакцията при опит 1 и 2 протича с една и съща скорост, т.е. видът на катализатора не оказва забележимо влияние. Реакцията с 1-октанол протича значително по-бързо отколкото с 2-етил-1-хексанол (Опити 3 и 4 в сравнение с Опити 1 и 2), като в този случай метансулфоновата киселина показва по-висока активност. Опити от 1 до 4 са проведени при една и съща температура, определяща се от температурата на кипене на толуена и на азеотропната смес толуен-вода.

Сравняването на опит 4 с опит 5 показва по-висока скорост на реакцията в последния. Тъй като реагентите и катализаторът са едни и същи в двата опита, то различните резултати биха могли да се обяснят с по-високата температура на реакцията, определяща се от температурата на кипене на октанола и на азеотропната смес октанол-вода. Също така, вероятно, скоростта се повишава и от по-високата концентрация на единия от реагентите – октанола.

Добивът на естер, получен след обработване на реакционния продукт по описаната по-горе методика е в интервала 73 – 83%, който практически съвпада с изчислената по отделената вода конверсия на адипиновата киселина: 75-83%. Следователно, селективността на процеса е близка до 100%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получени са нефталатни пластификатори за поливинилхлорид чрез естерификация на адипинова киселина с 2-етил-1-хексанол и 1-октанол.

2. Анализът на получените продукти чрез ИЧ-спектроскопия показва, че отсъстват ивици, характерни за хидроксилните групи. Не се наблюдават ивици на карбоксилни групи в адипиновата киселина, което доказва, че тези групи са взаимодействали напълно. Наблюдава се ивица с голям интензитет при  $1736\text{ cm}^{-1}$ , което съответства на валентното трептене на  $\text{C}=\text{O}$ , когато съединението е естер.

3. Разработена е подобрена методика за синтез на диестери на адипиновата киселина. Намален е броят на необходимите за получаването на диестерите реактиви и броя на операциите за разделяне и пречистване на получените продукти.

4. Скоростта на естерификацията в разтвор на 1-октанол е по-висока от тази в присъствие на толуен като разтворител, поради по-високата температура на реакцията и по-високата концентрация на единия от реагентите.

### ЛИТЕРАТУРА

[1] Berman, T., D. Hochner-Celnikier, A.M. Calafat, L.L. Needham, Y. Amitai, U. Wormser, and E. Richter. 2009. "Phthalate exposure among pregnant women in Jerusalem, Israel: Results of a pilot study". *Environ Int*, 35:353-7.

[2] Biedermann-Brem, S., M. Biedermann, S. Pfenninger, M. Bauer, W. Altkofer, K. Rieger, U. Hauri, C. Droz, and K. Grob. 2008. "Plasticizers in PVC Toys and Child care Products: What Succeeds the Phthalates? Market Survey 2007". *Chromatographia* , 68(3/4):227-34.

[3] Bonini, M., E. Errani, G. Zerbinati, E. Ferri, and S. Girotti. 2008. "Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films". *Microchemical Journal*, 90:31-6.

[4] Bornehag, C.-G., J. Sundell, C.J. Weschler, T. Sigsgaard, B. Lundgren, M. Hasselgren, and L. Hagerhed-Engman. 2004. "The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: A nested case-control study". *Environ. Health Perspectives*, 112(14):1393-7.

[5] Cavaliere, B., B. Macchione, G. Sindona, and A. Tagarelli. 2008. "Tandem mass spectrometry in food safety assessment: The determination of phthalates in olive oil". *J. Chromatogr. A*, 1205:137-43.

[6] Chen, M.-L., J.-S. Chen, C.-L. Tang, and I-F. Mao. 2008. "The internal exposure of Taiwanese to phthalate—An evidence of intensive use of plastic materials". *Environ Int*, 34:79-85.

[7] Coreá-Télliz, K.S., P. Bustamante-Montes, M.García-Fabla, M.A. Hernández-Valero, and F. Vázquez-Moreno. 2008. "Estimated risks of water and saliva contamination by phthalate diffusion from plasticized polyvinyl chloride". *J. Environ. Health*, 71(3):34-9.

[8] Kolarik, B., C.-G. Bornehag, K. Naydenov, J. Sundell, P. Stavova, and O. Fauriskov Nielsen. 2008b. "The concentrations of phthalates in settled dust in Bulgarian

homes in relation to building characteristic and cleaning habits in the family". Atmos. Environ., 42:8553–9.

[9] Sathyanarayana, S. 2008. "Phthalates and children's health". Curr Probl Pediatr Adolesc Health Care, 38:34-49.

[10] Schettler, T. 2006. "Human exposure to phthalates via consumer products". Int J Androl, 29(1):134-9.

[11] Villberg, K., H. Mussalo-Rauhamaa, T. Haahtela and K. Saarela. 2008. "Prevalence of plastic additives in indoor air related to newly diagnosed asthma". Indoor and Built Environ, 17:455-9.

[12] Stull, D. R., Vapor pressure of pure substances organic compounds, Industrial and engineering chemistry, v.39, 1947.

**За контакти:**

Доц. д-р Милчо Скумов, Катедра "Органични химични технологии", Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – гр. Бургас, e-mail: skumov@abv.bg

Доц. д-р Севдалина Турманова, Катедра "Технология на материалите и материалознание", Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – гр. Бургас, e-mail: sturmanova@btu.bg

Гл. ас. д-р Антония Илиева, Катедра "Органични химични технологии", Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – гр. Бургас, e-mail: a\_s\_dimitrova@abv.bg

**Докладът е ренцензиран**