

ЭФИРЫ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Л. П. КУЛЕВ, Р. Н. ГИРЕВА, А. М. ИТТЕНБЕРГ, Е. С. БЕЛОСЛУДЦЕВА

Среди производных дифеновой кислоты несомненный практический интерес представляют сложные эфиры, которые, подобно эфирам фталевой и других двухосновных кислот, могут найти применение в качестве пластификаторов для полимерных материалов (полихлорвиниловых, полистирольных смол, эфиров целлюлозы и других).

В литературе описаны кислые и средние эфиры дифеновой кислоты со спиртами метиловым [1, 2, 3, 4, 6], этиловым [1, 5, 6], н.- [6, 7]- и изопропиловым [7], н.-бутиловым [6, 7, 8], н.-гексиловым [7], н.-дециловым [6, 2-этилгексиловым [8]. Указанные эфиры получены из дифеновой кислоты или ее ангидрида и соответствующих спиртов. Дибензиловый эфир [7], получен взаимодействием динатриевой соли дифеновой кислоты с хлористым бензилом в присутствии триэтиламина. Начиная с пропилового, эти эфиры могут служить пластификаторами для пироксилина, поливинилхлорида и других [7].

Целью нашей работы являлось получение некоторых эфиров дифеновой кислоты общей формулы

$$\text{AlKOOC} \quad \text{COOAlK}$$

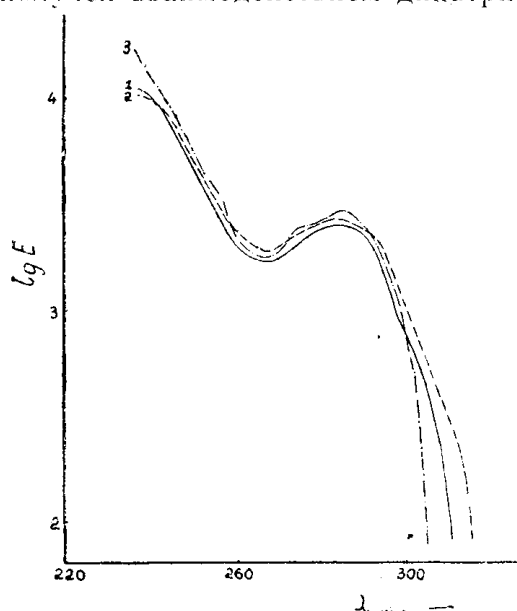


Рис. 1. Спектры поглощения эфиров дифеновой кислоты в этиловом спирте (10^{-4} мол./л). 1 -- диизоамилдифенат, 2 -- ди-2-этилгексилдифенат, 3 -- смесь дигептил-, диоктил- и динонилдифенатов.

зооктиловый) и смесь эфиров дифеновой кислоты с высшими жирными спиртами (C_7-C_{10}). Последние являются продуктами гидрирования

и испытание их в качестве пластификаторов для полихлорвиниловой смолы.

Нижеописанными способами получены следующие эфиры дифеновой кислоты: диизоамилловый, ди-2-этилгексиловый (ди-

высших жирных кислот, получающихся при окислении парафиновых углеводородов и не находящихся себе промышленного применения.

Все эфиры представляют собой маслянистые жидкости светло-желтого или светло-коричневого цвета, не перегоняющиеся без разложения при обычном давлении.

На рис. 1 приведены кривые поглощения этих эфиров в ультрафиолете.

Измерения проведены в этиловом спирте на спектрофотометре СФ-4.

Испытание пластифицирующих свойств эфиров проведено на Новосибирском химическом заводе.

Экспериментальная часть

Диизоамиловый эфир дифеновой кислоты (I). В колбе с обратным холодильником и ловушкой для улавливания воды кипятят в течение 4—5 часов смесь из 10 г дифеновой кислоты, 22 мл изоамилового спирта (трехкратное количество) и 1 мл серной кислоты (уд. в. 1,84) до прекращения выделения воды. Обрабатывают 5-проц. раствором соды, промывают водой до нейтральной реакции и сушат хлористым кальцием. Избыток изоамилового спирта удаляют под вакуумом при нагревании на водяной бане, а полученный эфир перегоняют при температуре 279—280° (4 мл).

Диизоамиловый эфир дифеновой кислоты — светло-желтое вязкое масло; $d_4^{20} = 1,0498$, $n_D^{20} = 1,529$. Выход эфира 12,6—13,4 г (80—85%).

Ди-2-этилгексилловый эфир дифеновой кислоты (II). В трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником с ловушкой для улавливания воды, мешалкой и термометром, нагревают (t° 128—145) под вакуумом (115—130 мм) в течение 12 часов 60,5 г (0,25 М) дифеновой кислоты, 162,5 г (1,25 М) 2-этилгексилового спирта и 1,2 г 4-толуолсульфокислоты (2% от веса дифеновой кислоты). Через 4 и 7 часов после начала реакции в смесь добавляют еще по 0,6 г 4-толуолсульфокислоты. Нагревание ведут до выделения теоретического количества воды (9 мл) и понижения кислотного числа реакционной смеси до 2,41. Смесь нейтрализуют двухкратным количеством (76 г) 1-проц. раствора едкого натра при нагревании (75—85°) и постоянном перемешивании в течение 2,5 часов до кислотного числа, равного 0,173 мг КОН. Многократно промывают водой до нейтральной реакции. Избыток 2-этилгексилового спирта отгоняют от эфира под вакуумом (6—9 мм). Охлажденный до 30—40° эфир отфильтровывают от небольшого количества твердых примесей. Выход эфира 104,8 г (89,95%). Удельное электрообъемное сопротивление эфира равно $1,65 \cdot 10^{10}$ ом. см.

Для очистки эфир нагревают с углем и гумбрином в течение 1 часа при 80—85° и дважды фильтруют. Эфир — вязкая коричневая жидкость, перегоняющаяся с частичным разложением при 288—289° (4 мл). После перегонки цвет эфира становится желтым.

Смесь гептилового, октилового и нонилового эфиров дифеновой кислоты (III). Получена аналогично (II) из 60,5 г дифеновой кислоты, 162,5 г высших спиртов группы $C_7—C_9$ и 0,605 г (1% от веса дифеновой кислоты) концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84) при нагревании до 120—130° под уменьшенным давлением (115—175 мм). Через 3 часа после начала реакции в смесь добавляют еще 0,3 г концентрированной серной кислоты. Этерификацию ведут в продолжение 10 часов до кислотного числа, близкого к теоретическому (2,3 мг КОН). Нейтрализуют двухкратным количеством (77,3 г) 1-проц. раствора едкого натра при нагревании до 80° и переме-

щивании в течение 2 часов до кислотного числа, равного 0,227 мг КОН. Многократно промывают водой до нейтральной реакции и отгоняют избыток спирта под вакуумом (6 мм). Охлаждают до 30—40° и фильтруют. Выход смеси эфиров 110,6 г (95,04%). Удельное электрообъемное сопротивление смеси эфиров равно $1,426 \cdot 10^{10}$ ом. см. Эфиры очищают нагреванием с углем и гумбрином до 85—90° в течение 1 часа и дважды фильтруют. Эфиры—довольно густая темно-коричневая жидкость, перегоняющаяся с частичным разложением при 280—290° (4 мм). Перегонанные эфиры—светло-коричневая жидкость.

Основные физико-технические показатели полученных эфиров и некоторых известных пластификаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ пп.	Наименование показателей	Ди-2-этилгексилдифенат	Смесь ди-гептил-, ди-октил и динонилдифенатов	Диоктилфталат	Диоктилсебацат
1	Удельный вес (d_4^{20})	1,0115	1,0147	,982	0,913
2	Кислотное число (в мг КОН на 1 г эфира)	0,29—0,22	0,45—0,25	0,2	0,3
3	Число омыления (в мг КОН на 1 г эфира)	239—231	224—226	282—292	260—270
4	Молекулярный вес	Найден Вычисл. 477 466	498 466	—	—
5	Содержание летучих веществ в %	0,37	0,28	0,2	0,3
6	Вязкость (η) в сП	288	87,6	—	—
7	Удельное электрообъемное сопротивление (ρ) в ом. см	$5,067 \cdot 10^{10}$	$2,479 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$
8	Температура кипения в С (4 мм)	288—289	280—290	—	—
9	Показатель преломления (n_D^{20})	1,521	1,520	—	—

Из таблицы видно, что полученные эфиры по ряду свойств заслуживают внимания как хорошие пластификаторы.

Получение хлорвиниловых пластикаторов с эфирами дифеновой кислоты. Композицию пластиката готовят из хлорвиниловой смолы марки ПФ по рецептуре:

смолы ПФ специальной	100 в. ч.
пластификатора	45 в. ч.
силиката свинца (стабилизатор)	12 в. ч.
стеарата кальция	3 в. ч.

Силикат свинца растирают в ступке с небольшим количеством пластификатора, добавляют стеарат кальция и снова растирают, прибавляют оставшийся пластификатор и смолу. Все тщательно перемешива-

ют до получения однородной массы. Для «созревания» и набухания композиции ее нагревают 1,5 часа на водяной бане до 80—85° при постоянном перемешивании и оставляют стоять в течение 10—15 часов. Из каждого вида пластика отвальцевывают образцы толщиной в 1 мм и 0,5 мм.

Технические показатели полученных пластиков и стандартных пластиков приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ пп.	Наименование показателей	Непластифицированный поливинилхлорид	Пластикаты по ВТУ МХП 1585-47			Пластикаты с эфирами дифеновой кислоты	
			шланговый	изоляционный I	изоляционный II	ди-2-этилгексилловым	смесью ди-гептилового, диоктилового и ди-нонилового
1	Удельное электрообъемное сопротивление (ρ) при 20°C в <i>ом. см</i>	до $1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{14}$	$4,2 \cdot 10^{14}$	$4,1 \cdot 10^{14}$
2	Температура разложения не ниже в °C	180—210	200	200	200	221	219
3	Сопротивление разрыву в <i>кг см</i>	500—600	140	180	190	232	21
4	Удлинение в %	10—20	280	200	180	197	200
5	Потери при нагревании не больше в %	—	3	3	3	0,77	0,94
6	Горючесть	При вынесении из пламени не горит					

Таким образом, пластикаты с эфирами дифеновой кислоты, по своим важнейшим техническим свойствам не уступают пластикатам, полученным с известными пластификаторами.

Выводы

1. Получены эфиры дифеновой кислоты: диизоамиловый, ди-2-этилгексилловый (диизооктиловый) и смесь эфиров высших жирных спиртов (гептилового, октилового и нонилового) и изучены их свойства. Испытания этих эфиров в качестве пластификаторов для полихлорвинилового смолы дали хорошие результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Graebe. Ch. Aubin, Lieb. Ann., 247, 267, 1888.
2. G. Schultz, Lieb. Ann., 203, 98, 1880.
3. F. Ullmann, G. M. Meyer, Lieb. Ann. 332, 70, 1904.
4. D. Vorländer, F. Meyer, Lieb. Ann. 320, 140, 1902.
5. J. Hummel, Lieb. Ann. 193, 128, 1878.
6. R. E. Dien, E. N. White, D. Me Nell. J. Appl. Ch., 3, 469, 1953.
7. Ам. пат. 2786076, 1957; РЖХим., 9262, 1959.
8. Ам. пат. 2634248, 1953; Ch. A., 47, 7825, 1953.