

Е.М. Готлиб, А.Г. Соколова

Композиционные материалы, пластифицированные ЭДОСом

Монография



ПАЛЕОТИП
Москва
2012

УДК 620.22(075.8)

ББК 30.3я73

Г73

Готлиб, Е.М.

Г73 Композиционные материалы, пластифицированные ЭДОСом : монография / Е.М. Готлиб, А.Г. Соколова. — М. : Издательство «Палеотип», 2012. — 236 с.

ISBN 978-5-94727-628-9

Ассортимент промышленных отечественных пластификаторов для полярных полимеров и каучуков весьма ограничен. Это делает актуальным применение в рецептуре композиционных материалов на их основе пластификатора ЭДОС, отличающегося низкой токсичностью и стоимостью. Этот пластификатор представляет особый практический интерес для широкого круга линейных и сетчатых полимеров, водных дисперсий и латексов, резиновых смесей и т.д. В зависимости от химического строения полимера, его надмолекулярной структуры, степени кристалличности и т.д., ЭДОС может выполнять функции как пластификатора, так и модификатора.

Авторами сделана попытка обобщить экспериментальный материал по химическому составу пластификатора ЭДОС, его физическим свойствам, способам их направленного регулирования и по применению ЭДОСа в композиционных материалах на основе поливинилхлорида, водных дисперсий поливинилацетата, эпоксидных, полиэфирных и фенол-резорциновых смол, полиуретанов, бутадиен-акрилонитрильных и полисульфидных каучуков, бутадиен-винилиденхлоридных латексов, нитратов и ацетатов целлюлозы и т.д.

УДК 620.22(075.8)

ББК 30.3я73

ISBN 978-5-94727-628-9

© Готлиб Е.М., Соколова А.Г., 2012

© Издательство «Палеотип», 2012

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
Список условных обозначений и их сокращений	6
Глава 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПЛАСТИФИКАТОРА ЭДОС	7
Литература	31
Глава 2. ИЗУЧЕНИЕ ПРИЧИН ОКРАСКИ ПЛАСТИФИКАТОРА ЭДОС И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ЕГО ОСВЕЩЕНИЯ	36
Литература	44
Глава 3. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ЭДОСом ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	46
Литература	102
Глава 4. ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ ЭДОСом	106
Литература	118
Глава 5. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ЭДОСом РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-АКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ	119
Литература	137
Глава 6. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ЭДОСом НИТРАТОВ И АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	139
Литература	163
Глава 7. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ЭДОСом ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ И ЛАТЕКСОВ	166
Литература	177
Глава 8. ТИОКОЛОВЫЕ ГЕРМЕТИКИ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ ЭДОСом	179
Литература	185

Глава 9. ИЗУЧЕНИЕ МИГРАЦИИ ПЛАСТИФИКАТОРА ЭДОС ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ И ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ	186
Литература	208
Глава 10. ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ ЭДОСом МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ	210
Литература	231
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	234

ВВЕДЕНИЕ

Ассортимент промышленных отечественных пластификаторов для полярных полимеров и каучуков весьма ограничен.

Это делает актуальным применение в рецептуре композиционных материалов на их основе пластификатора ЭДОС, отличающегося низкой токсичностью и стоимостью.

Этот пластификатор представляет особый практический интерес для широкого круга линейных и сетчатых полимеров, водных дисперсий и латексов, резиновых смесей и т.д.

В зависимости от химического строения полимера, его надмолекулярной структуры, степени кристалличности и т.д., ЭДОС может выполнять функции как пластификатора, так и модификатора.

В основу монографии положены экспериментальные результаты диссертационных работ, выполненных под руководством авторов: Ахмерова А.В., Аверьяновой Ю.А., Верижникова Л.В., Воскресенской О.М., Васильевой О.Г., Гудкова А.А., Гараевой М.Р., Гринберга Л.П., Муратовой Г.Я., Рудницкого В.А., Соколовой А.Г., Шильниковой И.В., Халлилуллина Р.И., Юсуповой Т.И. Авторами сделана попытка обобщить экспериментальный материал по химическому составу пластификатора ЭДОС, его физическим свойствам, способам их направленного регулирования и по применению ЭДОСа в композиционных материалах на основе поливинилхлорида, водных дисперсий поливинилацетата, эпоксидных, полиэфирных и фенол-резорциновых смол, полиуретанов, бутадиен-акрилонитрильных и полисульфидных каучуков, бутадиен-винилиденхлоридных латексов, нитратов и ацетатов целлюлозы и т.д.

Список условных обозначений и их сокращений

- ПВХ** – поливинилхлорид;
ДОФ – диоктилфталат;
ДБФ – дибутилфталат;
ХП – хлорпарафин;
ПДК – предельно допустимая концентрация;
АЦ – ацетат целлюлозы;
ДАЦ – диацетат целлюлозы;
ТАЦ – триацетат целлюлозы;
ПТР – показатель текучести расплава;
ПВАД – поливинилацетатная дисперсия;
ОБУВ – ориентировочный безопасный уровень воздействия;
ЛКМ – лакокрасочные материалы;
ГБМС – глинопорошок бентонитовый, модифицированный кальцинированной содой;
АРД-2 – активированный уголь;
ГЖ-ФК – жидкость гидравлическая;
ДФП – дифенилолпропан;
ОФ – органические фосфиты;
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
АЦ – ацетат целлюлозы;
ТВК – термовакуумная камера;
ТГФ – тетрагидрофуран;
ПКМ – полиуретановый композиционный материал;
ПИЦ – полиизоцианат;
ДТА – дифференциально-термический анализ;
ТГА – термогравиметрический анализ;
СКН – синтетический каучук нитрильный;
ЗПН – затухание поперечной намагниченности;
ММВ – межмолекулярные взаимодействия;
ОГХ – обращенная газовая хроматография;
ПЭ – полиэфирная смола;
ПФА – параформальдегид;
ПАВ – поверхностно-активное вещество;
ФОМ – фенольные основания Манниха;
ВМВ – внутримолекулярные взаимодействия;
ФП – факторы полярности;
НПАВ – неионогенный ПАВ;
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;
ПВС – поливиниловый спирт;
МК – метилэтилкетон;
НК – нафтенат кобальта;
АБС-пластик - акрило-бутадиенстирольный пластик.

Глава 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПЛАСТИФИКАТОРА ЭДОС

Проблема вовлечения в производство относительно дешевых и малотоксичных химических ингредиентов, получаемых на базе крупнотоннажных отходов химической промышленности, является актуальной как с экологической, так и экономической точки зрения. В этом аспекте особый интерес представляет пластификатор ЭДОС [1], получаемый путем переработки высококипящих побочных продуктов (ВПП) синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида диоксановым методом.

ВПП получают в количестве 400 кг на 1 тонну целевого продукта, и поэтому в течение многих лет проводились исследования по разработке эффективных путей их промышленного использования и переработки.

Описано довольно много потенциально выгодных и интересных направлений использования производных 1, 3 – диоксана [2-19], смесью которых являются ВПП [1].

Как свидетельствует анализ литературных данных, ВПП могут применяться в следующих областях:

- как флотационный агент для руд цветных металлов, угля, минерального сырья и др. [2-4];
- как энергоносители, котельное топливо, смазочные и изолирующие материалы [5];
- как поглотитель окислов азота [6];
- в качестве охлаждающей жидкости для двигателей внутреннего сгорания [7];
- как физиологически активные вещества [8];
- в качестве сырья для получения адипиновой кислоты [9];
- модификатора для увеличения масло- и бензостойкости покрытий на основе алкидных смол [10];
- для получения жидких кристаллов с хорошими оптическими показателями [11,12];
- как разбавитель художественных красок [13] и синтетических лаков [14, 15];
- как пластификатор полиэтилена высокого давления [16];
- как реакционноспособный модификатор эпоксидных [17], полиэфирных, фенол-резорциновых и фенол-формальдегидных полимеров [18, 19];
- как мягчитель – модификатор резиновых смесей [20];
- как эластифицирующая добавка для поливинилхлоридных материалов [22].

Однако, большинство из предложенных в литературе возможных путей применения ВПП являлись результатами отдельных лабораторных исследований и не были внедрены в промышленном масштабе.

Реально ВПП использовались в промышленности, в основном, для обогащения руд цветных металлов, в связи с чем технические условия на этот продукт разработаны как на флотореагент-оксаль [22].

ВПП ограниченно применялся также для приготовления буровых растворов при бурении скважин.

Отдельные предприятия использовали данный высококипящий побочный продукт как разбавитель для лакокрасочных материалов. Однако, большая часть ВПП утилизировалась не рационально – сжиганием в качестве котельного топлива.

При этом недостаточно были изучены особенности химического строения компонентов ВПП [23], что приводило к неквалифицированному и не экономичному использованию этого ценного продукта.

В связи с этим разработка эффективного пути применения ВПП для получения в промышленном масштабе пластификатора была важной научно-практической задачей.

Для использования ВПП в качестве сырья необходима детальная информация о его химическом строении и свойствах [1].

Согласно отечественной литературе [23], ВПП имеют следующий качественный и количественный состав (табл. 1).

Таблица 1

Состав ВПП по данным советских исследователей

№	Компоненты	Формула	Содержание, мас. %
1	4,4-диметил-1,3-диоксан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	0,1-1,0
2	4-метил-4-винил-1,3-диоксан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} $	0,2-0,8
3	5-(1-пропан-2-ил)-1,3 диоксан	$ \begin{array}{c} \text{O} - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \quad \text{CH} - \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	0,3-0,6

№	Компоненты	Формула	Содержание, мас. %
4	Эфиры метанола и 3-метил-1,3-бутан-диола	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	3-4,5
5	4-метил-4-гидрокситетрагидропиран (пирановый спирт)	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \quad \quad \quad \text{O} \\ / \quad \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	2,0-3,0
6	Эфир трет.бутанола и 3-метил-1,3-бутандиола	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	6,0-7,0
7	Формаль метанола и 3-метил-1,3-бутандиола	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,9-4,1
8	Эфир метанола и 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксана (ДС-2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	0,8-1,2
9	Эфир метанола и 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксана (ДС-3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}-\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	0,1-0,4
10	3-метил-1,3-бутандиола	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2,0-2,9
11	Эфир трет-бутилового спирта и диоксанового спирта (ДС-3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}-\text{CH}_2\text{OC}-\text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1,3-2,2

№	Компоненты	Формула	Содержание, мас. %
12	Эфир третбутилового спирта и диоксанового спирта (ДС-2)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} $	6,0-6,9
13	10-метил-1,3,7-триоксапергидронафталин	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{C}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	0,3-0,8
14	1,3,9-триоксаспиро-(5,5)-ундекан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{C} \quad \quad \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $	4,2-4,9
15	Метил-третбутиловый эфир	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
16	Формаль метанола и трет.бутилового спирта	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
17	5-(2-гидроксиэтилокси)-1,3-диоксан (ДС-1)	$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \backslash \quad / \quad \quad \quad \\ \text{O}-\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	10,1-12,0
18	4-метил-4-оксиэтил-1,3-диоксан (ДС-2)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} $	16,0-21,0
19	4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксан (ДС-3)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \backslash \quad / \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} $	5,1-6,2

№	Компоненты	Формула	Содержание, мас. %
20	Неидентифицированные летучие продукты	--	2,0-2,3
21	Неидентифицированные высококипящие продукты	--	28,0-33,1

Французские авторы [14-15] идентифицировали в составе ВПП следующие соединения (табл.2).

Таблица 2

Состав ВПП, по данным французских патентов

№	Название	Формула
1	1-(4-метил-1,3-диокси-4-ил)-3,5-диоксагексан	
2	1-(4,4-диметил-1,3-диокси-5-ил)-2,4-диоксапентан	
3	1(4,4-диметил-1,3-диокси-5-ил)-3,3-диметил-2-оксабутан	
4	(Эфир трет-бутилового спирта и 4,4-диметил-5-оксиметил-1,3-диоксана)	
5	1(4-метил-1,3-диокси-4-ил)-4,4-диметил-3-оксапентан (Эфир трет-бутилового спирта и 4-метил-4-оксиэтил-1,3-диоксана)	
6	4(4-метил-1,3-диокси-4-ил)-2-оксабутаналь	

№	Название	Формула
7	Метил-трет-бутиловый эфир	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
8	2,2-диметил-3,5-диоксагексан (Формаль метанола и трет-бутилового спирта)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
9	1,1,5,5-тетраметил-4-оксагексанол (Трет-бутиловый эфир 3-метил-1,3-бутандиола)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$

Важно отметить, что авторы [14,15] впервые в составе ВПП обнаружили формали диоксановых спиртов, такие, как 1-(4,4-диметил-1,3-диокси-5-ил)-2,4 диоксапентана и др.

Таким образом, литературные данные свидетельствовали [1,14] о том, что ВПП представляют собой смесь диоксановых спиртов, их высококипящих эфиров и формалей, а также производных третбутилового спирта, бутандиола, метанола, пирана и примесей не идентифицированных продуктов.

Задача квалифицированного использования ВПП решалась, исходя из особенностей его химического строения, в трех основных аспектах [1]:

- фракционирование с целью получения как отдельных фракций, так и индивидуальных целевых продуктов;
- химическая модификация флотореагент-оксаля или выделенных из него компонентов;
- комплексное применение ВПП без разделения на фракции и модификации.

Большая группа исследований, в частности, Рахманкулова Д.Л. и Злотского С.С. [20, 24-27], посвящена превращениям 1,3-диоксанов, основанным на повышенной реакционной способности к окислению С-Н связей, смежных с одним или двумя атомами кислорода.

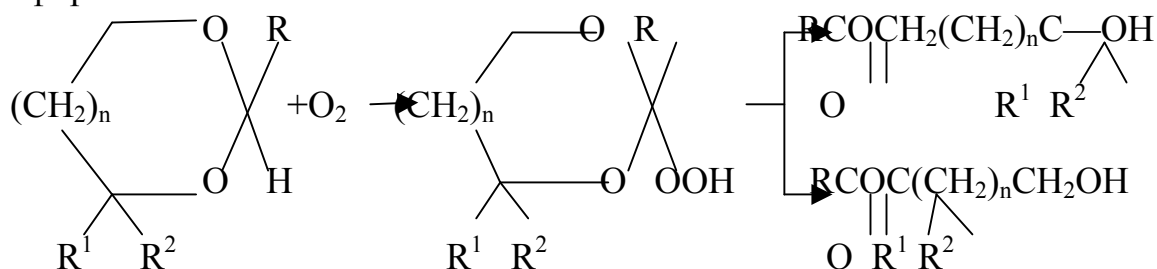
Большое внимание в литературе [26,27] уделялось химии и применению циклических ацеталей, особенно производных 1,3-диоксациклоалканов с пятью или шестью членами в цикле.

В частности, установлено [28], что их ингибирующий эффект обусловлен, в значительной степени, способностью образовывать прочную и

эластичную адсорбционную пленку на металле. Два атома кислорода, содержащие не поделенные р-электроны, обеспечивают хемосорбцию.

Очевидно, эти же особенности строения 1,3-диоксанов являются причиной их флотационной активности при обогащении угля и различных типов руд [4].

Окисляя 1,3-диоксацикланы кислородом воздуха, гидропероксидами, озоном, тетраоксидом азота и др. [29,30], можно получать сложные моноэфиры гликолей:



1,3-диоксацикланы проявляют и поверхностно-активные свойства. Так, их полиоксиалкилированные производные могут применяться в качестве деэмульгаторов в полимеризационных системах и нефтяных эмульсиях [31].

Интересным свойством 1,3-диоксацикланов является их высокая растворяющая способность в отношении смол, полимеров, красок и др. материалов [32], особенно перхлорвиниловых и нитроцеллюлозных лаков [33].

4,4-диметил-1,3 диоксан является хорошим растворителем лакокрасочных композиций на основе эпоксидных, перхлорвиниловых и феноформальдегидных смол, одновременно повышающим прочностные свойства, озоно- и светостойкость покрытий [37].

Наличие галоидалькильных заместителей в 1,3-диоксанах [33] улучшает их растворяющие свойства.

Сложные эфиры 1,3-диоксацикланов находят применение в качестве основы или компонентов синтетических смазочных масел. Антиокислительные, противозадирные, противоизносные свойства присадок к смазочным маслам увеличиваются при применении 1,3-диоксацикланов, содержащих азот, фосфор, серу, галоиды [35,36].

Алкенил-1,3-диоксаны могут быть использованы в составе вулканизирующих систем [37] при получении резин на основе бутадиенакрилонитрильных и др. каучуков.

Причем, наибольшую вулканизирующую активность проявляют 1,3-диоксацикланы, у которых один атом водорода в положении 2 замещен алкенильными или фенильными группами. Это можно объяснить образованием радикалов за счет гомолитического разрыва связи С-Н у углеродного атома, смежного с одним или двумя атомами кислорода [37]. Эти же особенности химического строения 1,3-диоксацикланов обуславливают их антиокислительную и стабилизирующую активность в композициях на

основе полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и др. полимеров [38, 39].

Стабилизирующие свойства можно усилить введением в молекулу 1,3-диоксацикланов 3,5-дитрет.бутил-4-оксифенильных группировок, а светостойкость – карбонилсодержащих фрагментов [38].

1,3-диоксацикланы способны образовывать олигомеры и полимеры как за счет заместителей с двойными связями, так и вследствие раскрытия диоксанового цикла в присутствии кислых катализаторов [39].

1,3-диоксацикланы проявляют определенную физиологическую активность, их производные могут использовать в качестве гербицидов, инсектицидов, бактерицидов, антисептиков и т.д. Некоторые соединения этого класса представляют фармакологический интерес [40].

Большая группа циклических ацеталей с различными заместителями в кольце обладает приятным запахом и рекомендуется к применению в парфюмерной и косметической промышленности для изготовления духов, лосьонов, мыла, дезодорантов [2].

Взаимодействием монокарбоновой кислоты с избытком диоксановых спиртов, выделенных из ВПП ректификацией, получают эфиры монокарбоновых кислот [41].

Подобная реакция используется и в процессе трехмерной поликонденсации при синтезе алкидных олигомеров [42].

Производные 1,3-диоксанов могут применяться в составе полимерных композиций в качестве целевых добавок различного назначения. В частности, они оказывают пластифицирующее действие [2] на ацетаты и нитраты целлюлозы, алкидные смолы и поливинилхлорид [44].

В табл. 3 представлены литературные данные о пластифицирующем эффекте различных по строению 1,3-диоксацикланов [45-51].

Таблица 3

Влияние диоксановых производных на свойства ПВХ

Тип добавки (1,3-диоксан)	Прочность на разрыв, Н/м ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Морозо- стойкость, °С	Температура разложения, °С
	180	200	-40	Не менее 200
1	2	3	4	5
Диэтилфталат	190	210	-40	240
Дибутилфталат	200	230	-40	240
2-Метил-2-(4- Метил-А-2-ил) этил- 1,3-дио-ксолан	290	100	-50	295

Тип добавки (1,3-диоксан)	Прочность на разрыв, Н/м ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Морозо- стойкость, °С	Температура разложения, °С				
					по требованиям ГОСТ			
					180	200	-40	Не менее 200
1	2	3	4	5				
2-Метил-2-(4-Метил-А-2-ил)-А	300	100	-60	285				
2-Метил-ν-(2-метил-А-2-ил)масляная кислота	210	200	-	230				
2-Этил-ν-(2-фенил-А-2-ил)масляная кислота	240	210	-	190				
2-Пропил- ν-(2-метил-А-2-ил) масляная кислота	265	240	-	260				
2-ацетокси-этил-А	280	220	-45	250				
2-метил-2-ацетоксиэтил-А	250	210	-50	240				
2-фенил-2-ацетоксиэтил-А	280	200	-45	205				
2-этил-2-бен-зоксипропил-А	295	220	-40	210				
2-н-пропил-2-ацетоксиэтил-А	290	180	-50	295				
2-изо-пропил-2-ацетокси-этил-А	300	180	-60	285				
2-метил-2-(3-трихлорпропил-А)	200	220	-50	250				
2-изопропил-2-(3-трихлорпропил)-А	210	250	-55	260				
2-фенил-2-(3-хлорпропил)-А	200	210	-60	200				
2-(3-трихлорпропил)-А	190	200	-	220				
2-метил-2-трихлорвинил-А	200	220	-	230				
2-трихлорвинил-1,3-диоксепан	210	230	-	220				
2-фенил-2-трихлорвинил-1,3-диоксолан	230	240	-	200				

На основании этих результатов можно сделать заключение, что производные 1,3-диоксанов могут быть достаточно эффективными пластификаторами полярных полимеров.

Однако, вышеописанные и другие химические соединения этого класса не являются промышленными продуктами и, в связи с этим, не могут представить реального практического интереса для полимерных материалов из-за дефицитности и высокой стоимости.

В то же время, содержащий их высококипящий побочный продукт производства изопрена не может применяться для пластификации, главным образом, из-за значительной летучести и низкой температуры вспышки (табл. 4).

Таблица 4

Физико-химические характеристики флотореагент-оксаля

Температура вспышки, °С	90
Содержание летучих, %	3,2
Кислотное число, мг КОН/г	0,31
Совместимость с ПВХ, мм	32

Однако ВПП представляют большой интерес как сырье для производства пластификаторов.

Применение ВПП для этих целей позволяет решить ряд важных научно-практических задач [1]:

- повысить рентабельность производства изопрена диоксановым методом;
- расширить ассортимент и снизить стоимость выпускаемых пластификаторов;
- вовлечь ценное вторичное сырье в новые области промышленности, в частности, в производство полупродуктов для товаров народного потребления.

В связи с этим, были изучены возможности химической модификации ВПП в направлении снижения его летучести.

Одним из рациональных путей решения этого вопроса является вакуумное фракционирование [1].

Была проведена в лабораторных условиях вакуумная отгонка летучих ВПП методом однократного испарения при различных температурах и получены образцы смесей диоксановых производных разного состава. Были определены их основные физико-химические свойства [52], которые представлены в табл.5. Из этих результатов следует, что с ростом доли отогнанной легколетучей фракции закономерно растет температура вспышки, снижается содержание летучих компонентов и значение кислотного числа. Уменьшается эфирное число, несколько растет плотность.

Исходя из технико-экономических соображений, учитывая высокую энергоемкость процесса вакуумной отгонки в промышленных условиях, а также вопросы использования легколетучей отогнанной фракции, было рекомендовано [1, 52] получение в заводских условиях пластификаторов ЭДОС-1 и ЭДОС-2, соответствующих ЭДОСу I и высшего сортов [53].

Основными оптимизируемыми параметрами процесса переработки ВПП в промышленных условиях являются [52]:

- количество отогнанной легкой фракции;
- температура куба;
- температура верха колонны;
- остаточное давление по верху колонны.

Анализ результатов лабораторных исследований показал [1], наличие четкой корреляции между характеристиками вакуумного фракционирования ВПП и физико-химическими свойствами, получаемых на его основе образцов пластификаторов.

На основании данных математического моделирования установлено [57], что оптимальное сочетание физико-химических характеристик пластификатора ЭДОС достигается при следующих режимах работы ректификационной колонны выделения легкой фракции из ВПП:

- | | |
|----------------------------------------|--------------------------|
| - температура куба | - 160-170 ⁰ С |
| - температура верха колонны | - 110-120 ⁰ С |
| - остаточное давление по верху колонны | - 15-20 мм рт.ст. |

При этом количество отогнанной легкой фракции составляет порядка 30-40%.

Анализируя различные смеси диоксановых производных, представленные в табл. 5, можно сделать заключение, что все они являются достаточно хорошими пластификаторами ПВХ, для композиций на основе которого в основном используются фталаты. Применение ЭДОС-2 и ЭДОС-3 в составе ПВХ-материалов различного назначения показало [1], что заметного улучшения пластифицирующих свойств по сравнению с ЭДОС-1 не наблюдается.

Поэтому учитывая энергозатраты, связанные с созданием глубокого вакуума и высоких температур в кубе колонны, более целесообразным по технико-экономическим показателям является производство ЭДОС-1.

Разработанная нами технология этого производства внедрена на заводах «Синтезкаучук» г.Тольятти и «Нижнекамскнефтехим».

Важным фактором в применении пластификаторов для ПВХ является термостабильность пластифицированных ими материалов [54].

Для получаемых на базе ВПП пластификаторов в качестве стабилизаторов апробирован широкий ряд известных в этом аспекте соединений разных классов [1]:

- фенолов: инол, дифенилолпропан, 2,6-дитретбутилфенол;
- фосфитов: дифенилизооктилфосфит, полигард;
- азотсодержащих веществ: мочевина, диэтилентриамин и др.;

- эпоксидно-диановых смол.

Был проведен сравнительный анализ термостабильности образцов 30% пасты ПВХ в пластификаторе ЭДОС, полученных с разными типами стабилизаторов.

Таблица 5

Свойства пластификаторов, получаемых на базе ВПП

№	Пластификатор	Количество отогнанного вещества, %	T _{кип.} (начала отгонки ВПП, °С, при 15 мм рт.ст.	T _{вспышки} , °С	Содержание летучих, % мас.	Коэффициент преломления	Эфирное число, мг КОН/г	Кислотное число, мг КОН/г	Совместимость с ПВХ, мм	Плотность, г/м ³
1.	ЭДОС-1	30	120	130	0,6	1,467	1,34	0,15	27	1,08
2.	ЭДОС-2	58	142	161	0,36	1,471	0,92	0,13	26	1,10
3.	ЭДОС-3	67	150	164	0,25	1,471	0,79	0,12	26	1,10
4.	ЭДОС-4	73	190	187	0,1	1,472	0,75	0,10	25	1,11
5.	ЭДОС-5	86	206	205	-	1,473	-	0,08	24	1,12

Оценка термостабильности проводилась по изменению цветности паст по йодометрической шкале при выдержке их при 170⁰С в течение 3 часов.

Исследования показали (табл. 6), что в случае применения нестабилизированного ЭДОСа и использования в качестве стабилизаторов 1-3% ионола, октилдифенилфосфита и диэтилентриамин пасты темнеют через 1 час выдержки при 170⁰С.

В то же время, мочевины и эпоксидно-диановая смола позволяют сохранять исходный цвет ПВХ-пасты, при выдержке ее в течение 3 часов при 170⁰С, аналогично ПВХ-пастам, пластифицированным ДОФ.

Наиболее эффективными из исследованных стабилизаторов являются, как следует из данных табл. 7, мочевины и эпоксидно-диановая смола. Однако, ЭД-20 лучше растворима в ЭДОСе, чем мочевины, поэтому термостабилизирующий эффект ее выше. Очевидно, он связан с реакцией ЭД-20 с хлористым водородом, выделяющимся в процессе дегидрохлорирования ПВХ [54]. Определенную роль при этом играют также и другие химические превращения.

Таким образом, в качестве стабилизатора при производстве ЭДОСа предложено [52] использовать ЭД-20 в количестве 1% масс. Этот стабилизатор добавляется после окончания процесса вакуумной перегонки ВПП в отдельной емкости с мешалкой и рубашкой для разогрева до 50⁰С в зимних условиях. Определенный практический интерес как стабилизатор представляет ионол, как более технологичный, чем эпоксидная смола, и не требующий разогрева при смешении даже при отрицательных температурах.

Таблица 6

Изменение цветности паст ПВХ-ЭДОС в зависимости от типа стабилизатора, применяемого при производстве пластификатора

Тип и количество стабилизатора (1%- в числителе 3%- в знаменателе)	Цветность, выдержка при 170 ⁰ С, мг J ₂ /см ³		
	1 час	2 часа	3 часа
Без стабилизатора	60	80	100
Ионол	50/46	70/65	50/74
Октилдифенилфосфит	50/50	75/70	100/93
Мочевина	20/20	20/20	30/27
Диэтилентриамин	60/55	80/75	100/98
Дифенилпропан	50/47	70/69	90/86
2,6-дитретбутилфенол	60/66	80/76	100/94
Эпоксидно-диановая смола ЭД-20	20/20	20/18	25/22

Для изучения химического состава ЭДОСа, получаемого из ВПП, были использованы [55] высокоэффективные хроматомасс-спектрометрические методы (рис. 1) в сочетании с препаративной жидкостной хроматографией, ЯМР и ИК-спектроскопией.

Идентификация соединений, входящих в состав пластификатора ЭДОС, является затруднительной, так как при получении масс-спектров ни 4,4-диметил-5-оксиметил-1,3-диоксан, ни другие диоксановые спирты и их высшие производные не дают молекулярных ионов. Исследование масс-спектров химической ионизации (газ-реагент-изобутан) также не дали положительных результатов.

Наиболее мягкий режим ионизации, используемый в масс-спектрометрии, это режим «термического распыления», когда исследуемые соединения подвергаются ионизации в растворителе за счет их взаимодействия с ацетатом аммония [55].

В исследуемом случае в качестве растворителя выбран метанол. В результате «термического распыления» образуются квазимолекулярные ионы (M+H) и (M+NH₄). Использование этого режима позволило зафиксировать наличие в легкой фракции (рис.2) ЭДОСа в качестве основных компонентов – 4,4-диметил-5-оксиметил-1,3-диоксана; 4-метил-4-оксиэтил-1,3-диоксана; 4-метил-4-(2трет-бутоксизтил)-1,3-диоксана; 4,4-диметил-5(третбутоксиметил)-1,3-диоксана; 1-трет-бутоксиз-3-метил-3 бутанола, а также незначительных количеств 4-(2-окси)-(2пропил)-1,3 диоксана.

В более тяжелой части ЭДОСа прослеживается образование рядов за счет наращивания оксиметиленовых фрагментов, т.е. образование на базе описанных диоксановых спиртов разного строения олигомерных продуктов [56] (рис. 2).

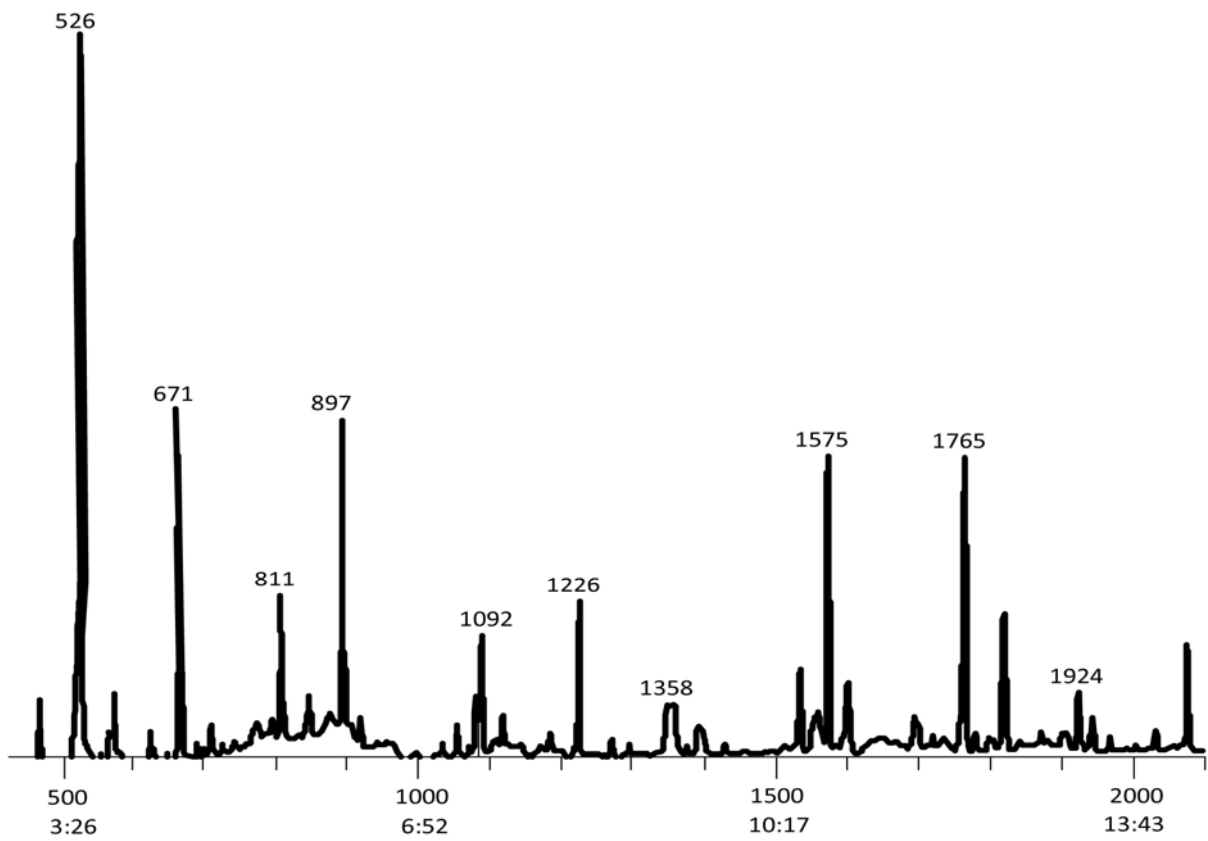
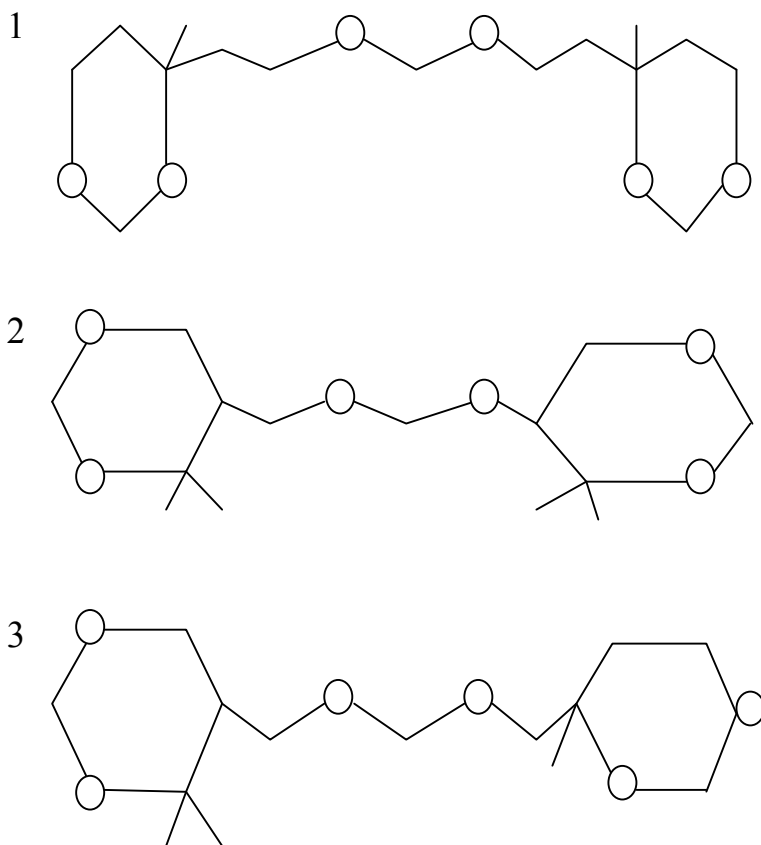


Рис. 1. Хроматограмма летучих компонентов пластификатора ЭДОС



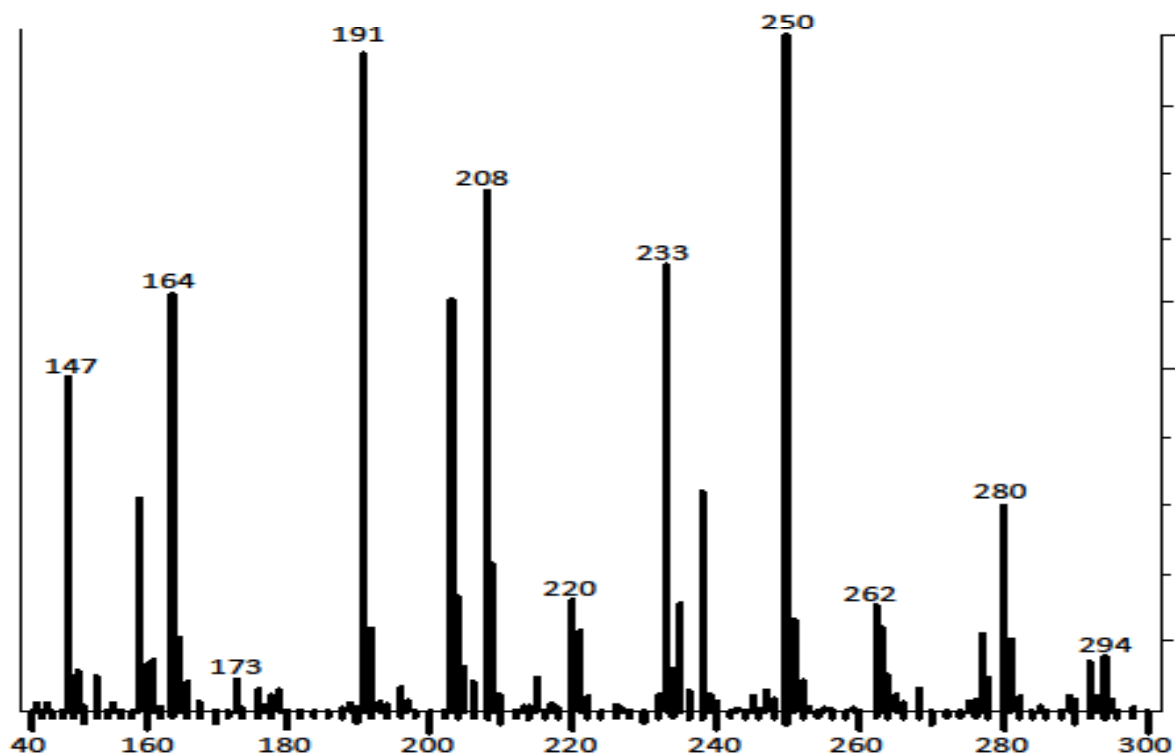


Рис. 2. Масс-спектр «термического распыления» легкой фракции пластификатора ЭДОС

К более высокомолекулярным компонентам, идентифицированным в составе пластификатора ЭДОС, можно отнести следующие диоксанные производные, ранее описанные в работе [14]:

Изучены процессы диссоциативной ионизации (электронный удар в вакууме) простейших компонентов пластификатора ЭДОС, разделенных с использованием газового хроматографа: 1,7-бис(4метил-1,3-диоксан-4-ил)-3,5-диоксагептан (1); 1,5-бис(4,4-диметил-1,3-диоксан-5-ил)-2,4-диоксапентан (2); 1-(4,4-диметил-1,3-диоксан-5-ил)-6-(4метил-1,3-диоксан-4-ил)-2,4-диоксагексан (3).

Это позволяет перенести установленные закономерности на олигомерные компоненты пластификатора ЭДОС и достоверно определить их основные структуры.

Наиболее интенсивным и характерным ионом в спектрах замещенных 1,3-диоксанов является ион с m/z 101. Этот ион получается за счет отрыва одной метильной группы из четвертого положения диоксанового кольца с дальнейшим выбросом нейтральных молекул формальдегида, изобутилена, ацетона и оксирана.

Наиболее сложным с методической точки зрения является изучение состава олигомерной части пластификатора ЭДОС. Для успешного решения этой задачи были использованы [57] наиболее эффективные масс-спектральные методики:

- хромато-масс-спектральный метод с использованием капиллярного газового хроматографа;
- режимы ионизации- электронного удара, химической ионизации и термического распыления;
- определение точной массы и брутто-формулы отдельных ионов на секторном масс-спектрометре высокого разрешения.

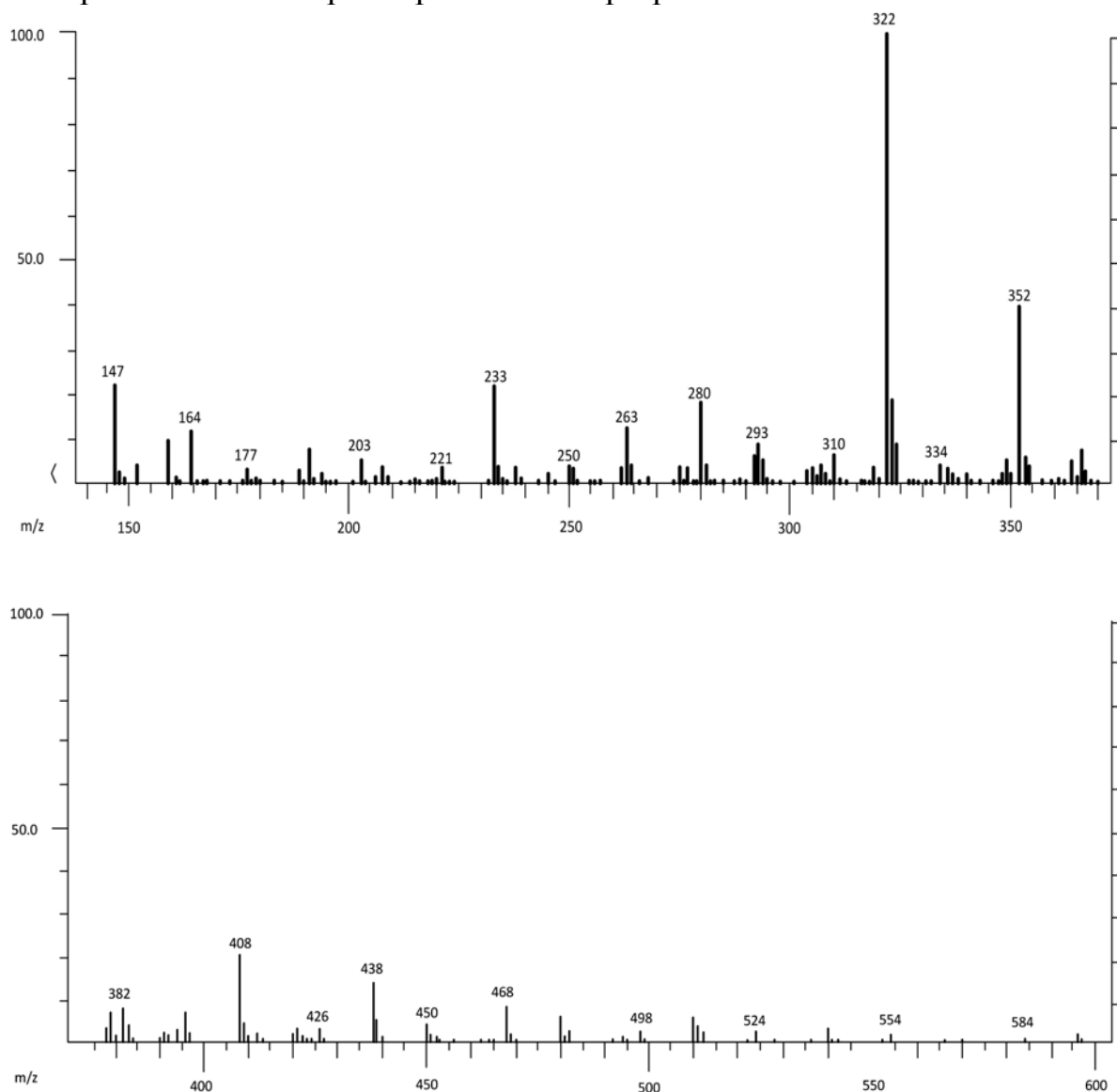


Рис. 3. Масс-спектр «термического распыления пластификатора ЭДОС

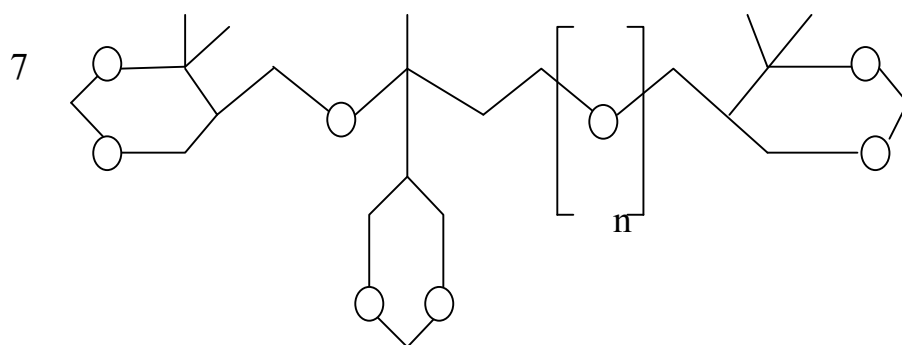
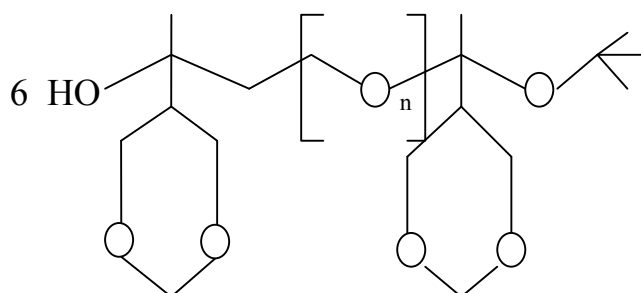
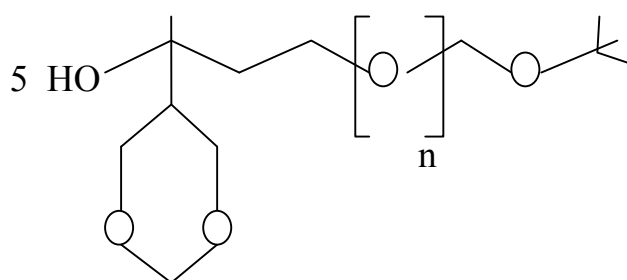
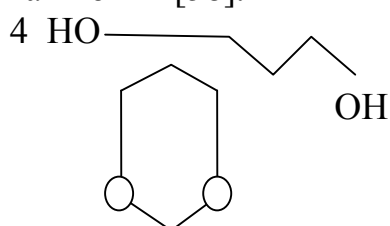
Из литературы известно [55], что режим термического распыления весьма эффективен при изучении полигликолей. Последние используются в качестве репера при градуировке масс-спектров, снятых в режиме «термического распыления».

Ввиду наличия в составе ЭДОСа гидроксильных и эфирных групп, режим «термического распыления» эффективно использовать для анализа его химического строения. При этом можно как проводить предваритель-

ное разделение ЭДОСа на жидкостном хроматографе, так и исследовать его без фракционирования.

Нами [56] в составе пластификатора ЭДОС зафиксированы квазимолекулярные ионы $(M+H)^+$ с молекулярными массами 250, 280, 310, 352, 382, 408, 438, 450, 468, 480, 498, 510 (табл.7). Строение этих ионов за исключением квазимолекулярных с m/z 352 и 382, существенно отличается от соединений 1-3, описанных в составе ВПП во французских патентах [14, 15]. Они, вероятно, являются гомологами соединений 1-3 и отличаются от них количеством оксиметиленовых фрагментов.

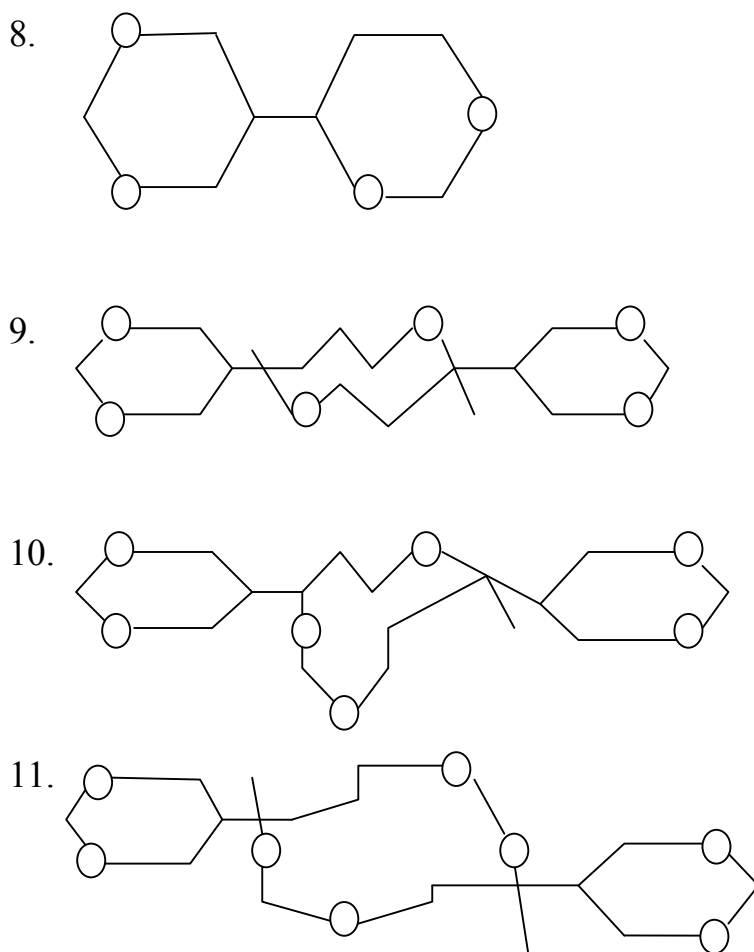
Все зафиксированные положительные квазимолекулярные ионы образованы в режиме «термического распыления», за счет комплексования с ионом аммония [58].



На основании полученных данных можно предположить, что в составе пластификатора ЭДОС присутствуют олигомеры 5-7, образовавшиеся в результате наращивания боковой цепи за счет присоединения молекул формальдегида и третбутанола к структуре 4, предположение о наличии которой в составе ВПП сделано в работе [23].

Анализ ЯМР¹H и ¹³C спектров пластификатора ЭДОС и его индивидуальных фракций, выделенных на препаративном высокоэффективном жидкостном хроматографе (ВЭЖХ), показал (рис. 4) их полную идентичность. В спектре ЭДОСа присутствуют полосы метильных и третбутоксильных групп, метиленовых протонов диоксанового кольца и формальдегидных групп. Сложность интерпретации ЯМР спектров связана с трудностью выделения из ЭДОСа, даже с использованием ВЭЖХ, индивидуальных соединений.

Точные массы и брутто-формула отдельных молекулярных ионов были определены на масс-спектрометре МХ1310 в режиме химической ионизации с использованием в качестве газа – реагента пентана. В составе ЭДОСа, наряду с вышеописанными соединениями, зафиксировано соединение 8, образующееся из 4 за счет присоединения молекулы формальдегида с последующим выбросом воды и циклизацией, описанной в [5], а также ряд соединений с молекулярными массами 316, 346 и 376. Определение точной массы квази-молекулярного иона М+Н 347 позволило определить его брутто-формулу C₁₇H₃₁O₇ (найдено: 347.20738, вычислено 347.20698) (табл. 7).



На основании масс-спектрометрических данных можно предположить, что в составе пластификатора ЭДОС содержатся ранее не обнаруженные в составе ВПП циклические соединения 9-11, образованные в результате димеризации структуры 4 с присоединением к ней одной или нескольких молекул формальдегида.

Незначительное их количество в спектре «термического распыления» объясняется циклической структурой, по которой ионизация идет менее эффективно, чем по линейным структурам олигомеров 5, 6 и 7.

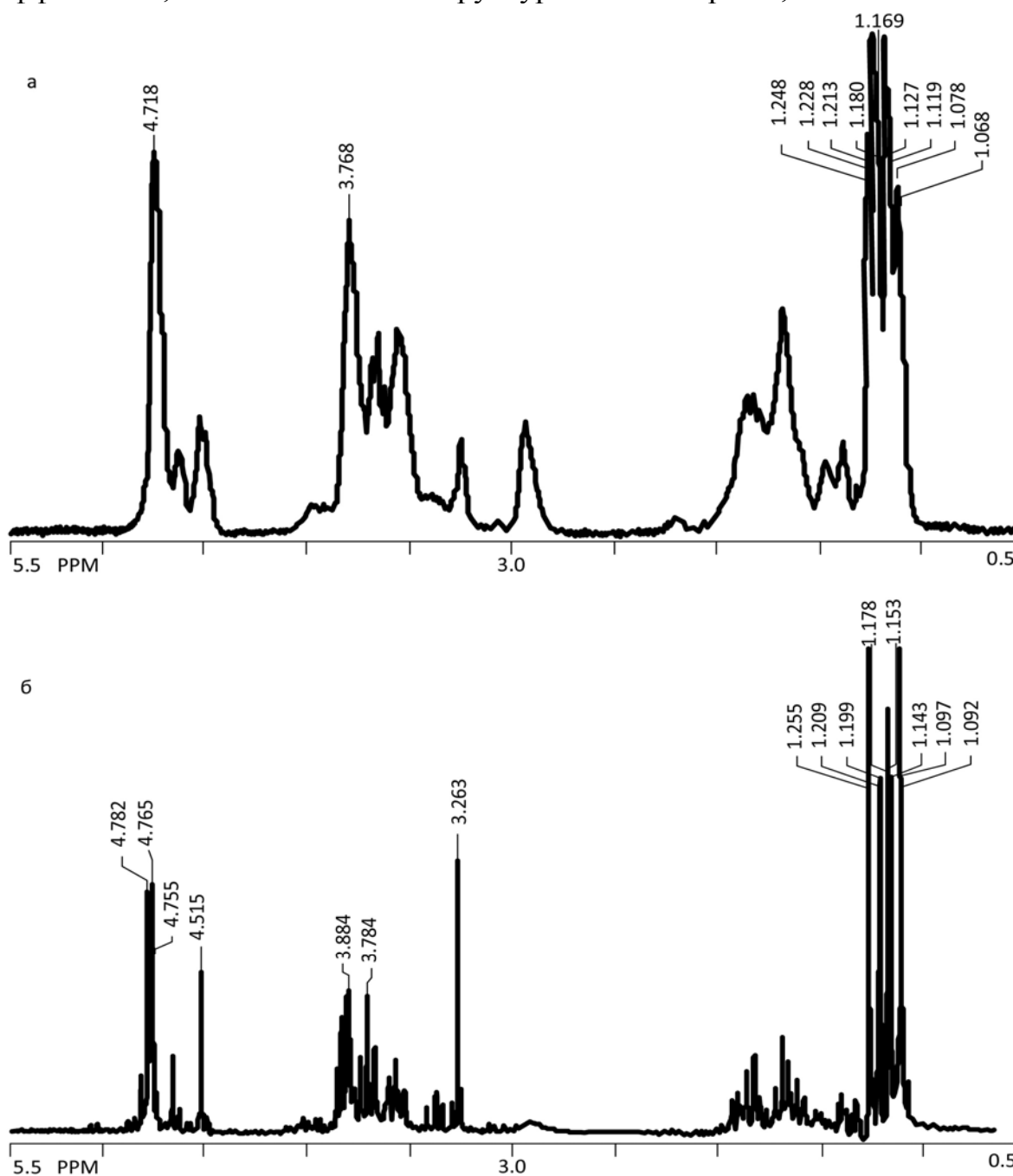
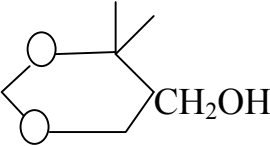
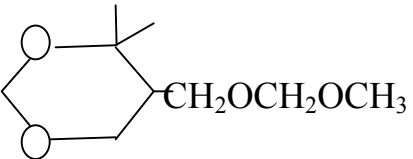
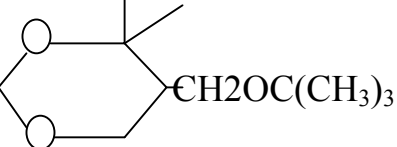
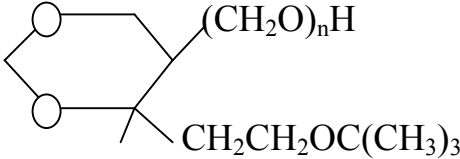
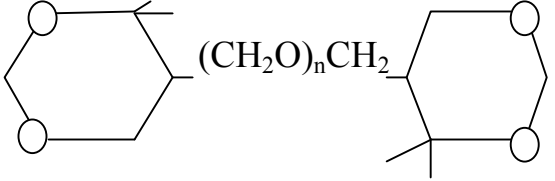
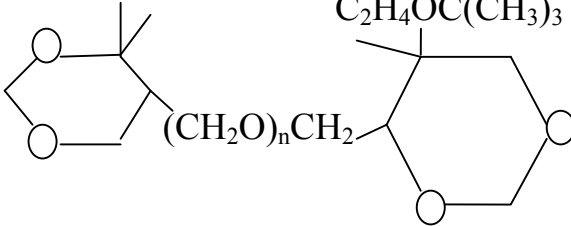
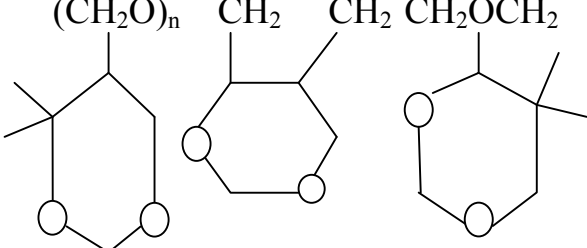


Рис .4. Спектры ЯМР высокого разрешения пластификатора ЭДОС (а) и легкой фракции ЭДОС (б).

Таблица 7

Соединения, входящие в состав пластификатора ЭДОС

№	Структурная формула	m/z	m/z +H	m/z +NH ₄		
1.		146	147	164		
2.		190	191	208		
3.		202	203	220		
4.		(CH ₂ O) _n H	n=1	232	233	250
5.			n=2	262	263	280
6.		CH ₂ CH ₂ OC(CH ₃) ₃	n=3	292	293	310
7.		(CH ₂ O) _n CH ₂	n=2	304	-	322
8.			n=3	334	-	352
9.			n=4	364	-	382
10.		C ₂ H ₄ OC(CH ₃) ₃	n=2	390	-	408
11.			n=3	420	-	438
12.			n=4	450	-	468
13.		n=5	480	-	498	
14.		(CH ₂ O) _n CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂	n=1	432	-	450
15.			n=2	462	-	480
16.			n=3	492	-	510

Таким образом, на основе проведенных исследований химического строения пластификатора ЭДОС комплексом высокоинформативных хроматомассспектрометрических и др. методов установлено [56] наличие в его составе олигомерных продуктов линейного и циклического строения, являющихся производными формальдегида и содержащих в качестве концевых групп остатки диоксановых спиртов.

Таким образом, основным компонентом ЭДОСа является симметричный формаль 4-метил-(4гидроксиэтил)-1,3-диоксана.

В составе ЭДОСа практически отсутствует токсичный 4,4-диметил-1,3-диоксан, пирановые производные и другие опасные компоненты ВПП с плохими органо-лептическими свойствами.

Одними из важнейших характеристик пластификаторов являются их санитарно-гигиенические и токсикологические свойства.

С этой точки зрения пластификатор ЭДОС представляет собой особый интерес. Из основных компонентов ВПП подробно изучены токсические свойства 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксана [59]. По величине среднесмертельной дозы при внутрижелудочном введении это вещество относится к малотоксичным соединениям (4 класс) с малой опасностью развития острых не смертельных отравлений при пероральном поступлении. Оно обладает в умеренной степени кумулятивными свойствами, слабым кожно-резорбтивным и раздражающим действием на кожу и более выраженные – на слизистые оболочки глаза, аллергенные свойства его незначительны.

Величины токсикометрических параметров 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксана приведены в табл. 8.

Описанный диоксановый спирт оказывает преимущественное токсическое действие на центральную нервную систему, печень и почки. Специфического гонадотропного и эмбриотропного эффектов при ингаляционных затравках лабораторных животных (белых крыс) парами спирта в концентрациях 50 и 10 мг/м³ не обнаружено. ПДК паров и аэрозоля диоксанового спирта в воздухе рабочей зоны установлена на уровне 10 мг/м³ (3 класс – умеренно опасное вещество [59]).

В Республиканском токсикологическом центре Госкомитета санэпиднадзора Республики Татарстан проведена экспериментальная оценка токсикометрических параметров пластификатора ЭДОС в опытах на лабораторных животных: белых мышах, белых крысах, морских свинках и кроликах.

Результаты этих опытов представлены в табл. 9. Из этих данных следует, что ЭДОС является малотоксичным веществом (4 класс токсичности), возможность смертельного острого отравления при пероральном его поступлении маловероятна. При внутрибрюшинном введении ЭДОС также практически нетоксичен. Он оказывает слабое раздражающее действие на слизистые оболочки глаза кроликов, вызывая легкие признаки конъюнктивита, проходящие через неделю. На кожные покровы ЭДОС не оказывает раздражающего действия.

Таблица 8

Параметры токсикометрии диоксанового спирта

Показатель	Вид лабораторных животных	Установленная причина
1	2	3
Среднесмертельная доза вещества при однократном введении в желудок (LD ₅₀), мг/кг массы тела	белые мыши белые крысы	6800 9500
Порог подострого действия при однократном введении в желудок, мг/кг массы тела (по изменению нервных реакций)	белые крысы	630
Порог острого действия при однократной ингаляционной заправке, мг/м ³	белые крысы	50
Коэффициент кумуляции	белые крысы	5,6 (умеренная степень)
Порог хронического действия при длительных ингаляционных заправках	белые крысы	50

Данные, представленные в табл. 9, показывают, что ЭДОС при повторных аппликациях проникает через кожные покровы и оказывает слабо выраженное кожно-резорбтивное действие, проявляющееся в некотором наркотическом эффекте и заторможенности нервных процессов [60].

Изучение кумулятивного действия на белых крысах в течение 30 дней показало, что гибели животных при этом не наблюдалось. Внешний вид, поведение и масса тела в опытной и контрольной группах существенно не отличались. Это указывает на то, что ЭДОС при длительном пероральном поступлении в организм не обладает заметными кумулятивными свойствами.

В опытах на морских свинках признаки сенсibilизации животных не зарегистрированы, т.е. ЭДОС не проявляет аллергенных свойств. Пары ЭДОСа в больших концентрациях не вызывают признаков раздражения и острой интоксикации у мышей при однократном ингаляционном воздействии [60].

По характеру острого токсического действия при однократном внутривентрикулярном и внутрибрюшинном введении белым крысам ЭДОС относится к малотоксичным веществам, его LD₅₀, соответственно равны 6510 мг/кг (4 класс малотоксичных веществ) и 3290 (5-6 класс практически нетоксичных веществ).

Таблица 9

Результаты исследования острого токсического действия ЭДОС

Путь введения вещества	Внутрижелудочно					Внутрибрюшинно					
	Однократно введенные дозы вещества, мг/кг массы тела	10000	7940	6310	5010	3980	5010	3980	3160	2500	2000
Количество подопытных белых крыс	4	6	6	3	2	6	6	6	6	4	3
Количество погибших животных в течение срока наблюдения	4	4	4	0	0	4	4	2	2	0	0
Среднесмертельная доза, мг/кг массы тела	LD ₅₀ =6510(57-7400)					LD ₅₀ =3290(2800-3900)					

Результаты экспериментальных исследований на лабораторных животных и установленные параметры токсикометрии ЭДОС позволили Республиканскому токсикологическому центру Госкомитета санэпиднадзора Республики Татарстан провести гигиеническое регламентирование этого пластификатора путем установления расчетного ориентировочного безопасного уровня воздействия (ОБУВ) его паров в воздухе рабочей зоны.

Расчет ОБУВ производился в соответствии с методическими указаниями МЗ СССР для органических соединений, находящихся в воздухе в виде смеси паров и аэрозоля [61]. На основании состава ЭДОСа [1] и величины его LD₅₀ (табл.9). Он установлен на уровне 10 мг/м³ в воздухе рабочей зоны [62].

В то же время ДОФ и ДБФ – основные промышленные пластификаторы материалов на основе полярных полимеров, являются существенно более токсичными. Они относятся ко 2 классу высокоопасных веществ. При длительном поступлении в организм с водой или пищей ДОФ и ДБФ оказывают

общетоксическое действие, особенно на нервную систему и печень, обладают выраженной способностью к кумуляции токсического эффекта при повторных воздействиях, не оказывают раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки; через неповрежденную кожу всасываются в незначительном количестве; могут оказывать слабое сенсибилизирующее действие на человека, обладают гонадо- и эмбриотропными эффектами. Величины установленных [63] в опытах на лабораторных животных порогов действия ДОФ и другие параметры токсикометрии приведены в табл. 10. Эти параметры указывают на малую токсичность и вероятность острого отравления ДОФ, особенно при однократном пероральном поступлении. Данное вещество высокоопасно из-за наличия специфического действия на генеративную функцию и способности к кумуляции общетоксического действия при длительном (хроническом) поступлении [64].

Таблица 10

Параметры токсикометрии диоктилфталата

Показатель	Условия воздействия	Вид лабораторного животного	Установленный уровень воздействия
Среднесмертельная доза LD ₅₀ , мг/кг массы тела	Перорально	Кролики	34000
	Перорально	Белые крысы	30600
	Перорально	Мор.свинки	26000
	Преорально	Белые мыши	17000-30000
	Накожно	Кролики	25000
	Накожно	Мор.свинки	10000
	Внутрибрюшинно	Белые крысы	30700
	Внутрибрюшинно	Мор.свинки	14000
	Внутривенно	Белые крысы	260
	Внутривенно	Белые мыши	1060
Порог подострого токсического действия, мг/кг массы тела	Скармливается ежедневно в течение 14 мес.	Хорьки	1200
Коэффициент кумуляции токсического действия	Перорально	Белые крысы	2,3-2,7 (выраженная)
Порог хронического специфического действия, мг/кг массы тела -гонадотропного	Скармливается ежедневно 21 день	Белые мыши	4200
		-эмбриотропного	21 день в течение беременности
-канцероценного	21 месяц	Белые крысы, белые мыши	3-12

ПДК паров ДОФ в воздухе рабочей зоны установлены на уровне $1,0 \text{ мг/м}^3$, допустимый уровень выделения из полимерных материалов $0,05 \text{ мг/м}^3$ [67].

Таким образом, существенным преимуществом ЭДОСа являются его лучшие санитарно-гигиенические и токсикологические характеристики по сравнению с эфирами фталевой кислоты.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать заключение, что пластификатор ЭДОС, как многотоннажный и имеющий значительно более низкую по сравнению с ДОФом стоимость, представляет большой интерес для промышленности и строительства, в больших объемах применяющих пластифицированные полимерные материалы.

Пластификатор ЭДОС интересен как:

- продукт смесового типа, компоненты которого (диоксановые спирты, эфиры, формали и олигомеры) могут в принципе оказывать различное действие и обеспечивать синергический эффект;

- содержащий производные 1,3-диоксанов разного строения, известные как пластификаторы ПВХ;

- получаемый из крупнотоннажного отхода химического производства, не имевшего ранее достаточно квалифицированного и эффективного применения;

- многокомпонентная смесь сложного состава с возможностью регулирования в широких пределах соотношения ингредиентов, а, следовательно, физико-химических и пластифицирующих свойств;

- отличающийся по химическому строению от традиционных сложных эфиров карбоновых кислот, что открывает возможность получения материалов с новыми свойствами;

- способный, исходя из особенностей его химического строения, проявлять поверхностную активность на границах раздела фаз.

Литература

1. Готлиб Е.М., Верижников Л.В., Лиакумович А.Г., Соколова А.Г. Новый пластификатор полимерных строительных материалов. Учебное пособие. Москва, ЦМИПКС, 1997, 33с.

2. Петухов В.Н., Дубосарская Ю.М. Связь некоторых физико-химических свойств реагентов с их флотационной активностью. Кокс и химия, 1982, №11, с.10-11.

3. Безродная Р.М., Гурвич С.М. Вспенивающий агент для обогащения руд. Цветная металлургия, 1967, №3, с.21-24.

4. Петухов В.Н., Соложенкин П.М., Хон Г.А. и др. Обогащение угля и калийных руд. Химия твердого топлива, 1976, №2, с.114-117.

5. Park G., Davidson M., Helin M. e.o. Etude de la reaction de Prins. VII Systeme isobutene-formal: identification et preparation des produits de 'troisien generation'. Bull. Soc.Chim. de France, 1964, p.1325-1331.

6. Патрин А.В., Каплан А.Л., Воробьев О.Г. и др. А.с. №233612 СССР, ПМК В 01 К. Способ очистки газов от окислов азота с помощью органического поглотителя. 1969, Пат. №3715752 ФРГ, МКИ С 08 L. Umvaldning von 1,3-Dioxanen zu 4-Oxaaldehyden/Holdrich W., Merger F., Lermer W. Оpubл. 07.11.88.

7. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С. и др. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. Технология органических веществ. Т.5, Москва, Химия, 1979, 21с.

8. Бланштейн И.Б., Москович Ю.Л., Идлис Г.С. и др. А.с. №311899 СССР, МКИ С 07 С 55/14, С 07 С 51/24. Способ получения адипиновой кислоты. 1971..

9. Михайлов В.М., Парижер И.Б., Лившиц Р.М. и др. А.С. №1183509 СССР. МКИ С 08 G 63/50, С 09 D 3/64. Способ получения алкидных смол. 1985. Судзуки Т., Хагивара Т., Нумадава К. И др. Пат.№ 1-316732 Японии, МКИ С09J. Диоксановые жидкокристаллические соединения. Оpubл. 07.05.89.

10. Пат. №270922 ГДР, МКИ С 08 L. Flussig-Kristalline Mischungen mit geriger Anisotropie des Brechungsindex. Deustcher H.-J., Franch R., Weidaulter R. e.o. Оpubл. 05.06.89.

11. Афонина А.А., Блажин Ю.М., Вергунова Н.Г. и др. А.с. №1268596 СССР, МКИ С 09 D 5/06. Разбавитель для художественных красок. 1986.

12. Пат. 13063 Франции, МКИ С 08 L. Nouveaux fluids de refroidissement et fabrication liquide. M. Helin. Оpubл. 03.05.1962.

13. Пат. 1413070 Франции, МКИ С 08 J. Nouveaux composes organiques utilisables comme plastifiants et leur procede de fabrication. M.Lerer. Оpubл. 12.08.85.

14. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Косюкевич Л.Л. и др. А.с. №615705 СССР, МКИ С 07 D 319/06, С 08 К 5/15. 2-замещенные 2,6,6-триметил-4-окси-1,3-диоксана в качестве пластификаторов к полиэтилену высокого давления. 1978.

15. Юсупова Т.Н., Готлиб Е.М., Соколова Ю.А. и др. А.с.№1115461, МКИ С 08 L. Герметизирующая композиция. 1984. Не подлежит опубл. в открытой печати.

16. Туишев Ш.М. Новые наполненные эпоксидные материалы, модифицированные реакционноспособными олигомерами: Автореферат диссертации к.т.н. Казань, КХТИ, 1982, 14с.

17. Хизгияев Б.И., Шахмарданов О.Ш., Готлиб Е.М. и др. А.с. №1740389 СССР, МКИ С 08 L 67/06, С 08 К 5/00. Связующее для стеклопластиков. Оpubл. в БИ №22, 1992.

18. Скурко М.Р., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Перспективные материалы для бытовой химии. Москва, Химия, 1990, 53 с.

19. Патент 149571 Франции, МКИ С 08 L. Nouveaux composes organiques du bore leur fabrication et leurs applications. Оpubл. 25.07.65.

20. ТУ 38.103429. Флотореагент-оксаль. Москва, Издательство Стандартов, 1988.
21. Огородников С.И., Идлис Г.С. Производство изопрена. Ленинград, Химия, 1973, 296с.
22. Блажин Ю.М., Вагина Л.К., Елчанинова Б.В. и др. Разделение высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена. Промышленность синтетического каучука, 1980, №6, с.9-11.
23. Рахманкулов Д.Л., Кулак Л.Г., Злотский С.С. Окисление циклических ацеталей. Прогресс химии кислородсодержащих гетероциклов. Москва, Химия, 1992, с. 116-152.
24. Назаров М.Н., Кулак Л.Г., Злотский С.С. и др. Высокоселективное окисление 1,3-диоксацикланов пероксидом водорода. Доклад АН СССР, 1989, Т.308, №6, с.1388-1389.
25. Пантелеев Е.А., Скурко М.Р., Рахманкулов Д.Л. Химия циклических ацеталей. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по ПАВ и сырью для их производства. Волгодонске, 1984, с. 377-378.
26. Рахманкулов Д.Л., Рутман Э.М., Шестопалов В.Е. и др. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. Тр. ВНИИОНГ, 1973, №5, с.13.
27. Курамшин Э.М., Гумерова В.К., Дьяченко В.А. и др. Синтез сложных моноэфиров гликолей окислением 1,3-диоксацикланов. Журнал общей химии, 1988, Т.58, №5, с. 1069-1075.
28. Назаров М.Н., Курамшин Э.М., Злотский С.С. и др. Подбор катализаторов селективного гидроксигликирования циклических ацеталей пероксидом водорода. Журнал прикладной химии, 1990, Т.63, № 7, с. 1607-1609.
29. Davidson D., Parkinson G. Пат. №3220208 США, МКИ С 08 L. 1,3-dioxane derivations in emulsion systems. Оpubл. 16.05.67.
30. Лабутин А.Л. Новые типы растворителей. Лакокрасочные материалы и их применение. 1961, №3, с.25-27
31. Andreas F., Rane J. 1,3-dioxanes as solvents of synthetic varnishes. Plast. Und Kautschuk, 1967, V14, N12, p.906-910.
32. Рахманкулов Д.Л., Зазгарская Г.Я., Злотский С.С. А.с.№546633 СССР, МКИ С 09 D. Растворитель для изготовления лакокрасочных покрытий. Оpubл. в БИ №6, 1977.
33. Каплан С.З., Новоселова Л.В. Сложные эфиры циклического бутираля триметилпропанола – компоненты синтетического топлива. Химия и технология топлив и масел, 1971, №4, с. 47-51.
34. Исагулянц В.И., Меликян В.Р. А.с.№243121 СССР, МАК С 10 М. Способ получения бензольных присадок к смазочным маслам. Оpubл. в БИ №6, 1969.
35. Рахманкулов Д.Л., Пименова В.Т., Агишева С.А. и др. Применение производных 1,3-диоксанов для вулканизации каучуков. Проблемы нефтепереработки и нефтехимии, Уфа, 1973, 166 с.

36. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Нудиева Р.Х. и др. А.с.№574446 СССР, МКИ С 07 D 319/06, С 08 К 5/15. Бис-(5,5-бис-(феноксиметил)-1,3-диоксан-2-ил) в качестве стабилизатора полиэтилена. Оpubл. в БИ №366 1977.

37. Marson D., Fridman G. Пат. №4007158 США, МКИ С 08 L. The antioxidation effects 1,3-dioxanes. Оpubл. в БИ №3, 1977.

38. Ken K., Chin C. Polymers and oligomers on base of 1,3-dioxanes. Plastic World, 1973, N8, p.84-89.

39. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С. и др. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Москва, 1979, Т.5, 287 с.

40. Костюченко В.М., Раткевич Л.И., Панов Е.П. и др. А.с.№298197 СССР, МКИ С 07 D 319/06. Способ получения эфиров монокарбоновых кислот. 1971. Не подлежит опубл. в открытой печати.

41. Ковалева Г.Ю., Добровинский Л.А., Берент Н.И. и др. Исследование этерификации 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксана ароматической карбоновой кислотой. Журнал Лакокрасочные материалы и их применение, 1989, №1, с.5-6.

42. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Самирханов Ш.М. и др. А.с. №603644 СССР, МКИ С 07 D 317/16. 2-(3,3-дихлорпропен-1-ил)-1,3-диоксацикланы в качестве пластификаторов поливинилхлорида. Оpubл. в БИ №26, 1978.

43. Узикова В.И., Хлесткина Л.И., Злотский С.С. и др. А.с.№529170 СССР, МКИ С 07 D 317/16. 2-метил-2-(4-метил-диоксан-2-ил)-этил-1,3-диоксацикланы в качестве пластификаторов к поливинилхлориду. Оpubл. в БИ №44, 1977.

44. Рахманкулов Д.А., Кантор Е.А., Нуриева Р.Х. А.с.№541845 СССР, МКИ С 07 D 317/16. (2,2-БС-[(5,5-дихлорметил)-1,3-диоксан] в качестве пластификатора перхлорвиниловых лакокрасочных материалов. Оpubл. в БИ №1, 1977.

45. Seymour R.V. El progreso de PVC continua en 1990. Rev. Plast. Mod., 1990, V.41, N409, с.120-122.

46. Попов В.А. Состояние и перспективы развития производства полвинилхлорида. Пластические массы, 1982, №4, с.20-21.

47. Dickel M., Friege H. I pericoli del PVC. Serigrafia, 1992, N41, s.168-170.

48. Hebole M., Tomus K. Polyvinyl chloride. Mach.Des., 1987, V.57, N8, p.164-165.

49. Попов А.И., Вороновский Н.Е., Санникова В.И. и др. А.с.№1549976 СССР, МКИ С 08 L 27/06. Композиция для изготовления рельефообразующих матриц, содержащая эмульсионный ПВХ. Оpubл. в БИ №10, 1990.

50. Гринберг Л.Г. Пластификатор поливинилхлорида на основе высококипящих продуктов производства изопрена. Диссертация к.т.н., КГТУ, Казань, 1995, 211с.

51. ТУ 2493-003-13004749093. Пластификатор ЭДОС.
52. Липскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. Москва, Химия, 1979, 269с.
53. Вульфсон П.С., Зенкин В.Г., Минская А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. Москва, Химия, 1986, 312с.
54. Чернов Ю.В., Миннигулов Ф.Г., Готлиб Е.М. и др. Масс-спектральное изучение состава побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена. Прикладная химия, 1994, вып.7, с.623-626.
55. Готлиб Е.М., Верижников Л.В., Лиакумович А.Г. и др. Состав пластификатора для ПВХ-композиций. Патент РФ 2148594, БИ №13, 2000.
56. Rudewoch R. Spectra Finigon MAT publication, 1989, V12, p.21-25.
57. Большаков А.М., Негорюева В.В. Обоснование предельно допустимой концентрации диоксанового спирта в воздухе рабочей зоны. Гигиена и санитария, 1992, №1, с.26-28.
58. Готлиб Е.М., Соколова А.Г. Новые пластифицированные поливинилхлоридные и поливинилацетатные материалы. Учебное пособие, Москва, 2001, 113с.
59. Методические указания по установлению ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Л1, №4000, 1985.
60. Готлиб Е.М., Верижников Л.В., Подосиновский В.В. и др. Получение нового малотоксичного пластификатора на базе отходов производства изопрена. Тезисы доклада научной конференции «Окружающая среда и здоровье», 1996, с.38-39.
61. Toxicity Review N14. Review of the toxicity of esters of o-phthalic acid. United Kingdom Health and Safety Executive, London, WC1V-GNB, UK, 1986.
62. Под ред. Лазарева Н.В., Левиной Н.Э. Вредные вещества в промышленности. Органические вещества. Ленинград, Химия, 1976, 289с.