



**Politechnika
Śląska**

PRACA DOKTORSKA

„Synteza ekoplastyfikatorów z półproduktów pochodzenia odnawialnego”

mgr inż. Anna Tracz

Nauki chemiczne

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA CHEMII ORGANICZNEJ, BIOORGANICZNEJ I BIOTECHNOLOGII

PROMOTOR: Prof. dr hab. inż. Sławomir Boncel

OPIEKUN POMOCNICZY: Dr Ewa Pankalla

GLIWICE 2025

Praca finansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu
„Doktorat wdrożeniowy”, zgodnie z umową trójstronną o numerze: RJO15/SDW/001-57

Serdecznie podziękowania kieruję ku mojemu promotorowi: prof. dr hab. inż. Sławomirowi Bonclowi, opiekunowi pomocniczemu dr Ewie Pankalli oraz Pani prof. dr hab. inż. Annie Chrobok za opiekę naukową, poświęcony czas i pomoc przy realizacji prac badawczych.

Dziękuję rodzinie za okazane wsparcie, mężowi Pawłowi, córce Wiktorii i małemu Piotrusiowi, rodzicom i teściom.

Spis treści

1. Wykaz skrótów i oznaczeń zastosowanych w pracy	6
2. Wprowadzenie.....	11
3. Cel pracy.....	16
4. Część literaturowa	17
4.1. Plastyfikatory.....	17
4.1.1. Nowe, alternatywne plastyfikatory	25
4.1.2. Biodegradowalność	30
4.2. Plastyfikacja	31
4.3. Poli(chlorek winylu) (PVC)	33
4.4. Migracja plastyfikatorów.....	37
4.5. Estry kwasu sebacynowego.....	39
4.5.1. Sebacynian di- <i>n</i> -butylu	42
4.5.2. Kwas sebacynowy.....	45
4.5.3. Olej rycynowy - prekursor plastyfikatorów	49
4.6. Estry kwasu adypinowego.....	51
4.6.1. Kwas adypinowy	53
4.7. Estry kwasu bursztynowego.....	55
4.7.1. Kwas bursztynowy	57
4.8. Estryfikacja z zastosowaniem różnych katalizatorów	59
4.9. Ciecze jonowe	62
5. Część badawczo - wdrożeniowa.....	66
5.1. Charakterystyka odczynników	66
5.2. Aparatura wykorzystana do estryfikacji w skali laboratoryjnej	67
5.3. Aparatura wykorzystana do przygotowania próbek uplastycznionego PVC	67
5.4. Metody w celu scharakteryzowania ekoplastyfikatora.....	68
5.4.1. Chromatografia gazowa	68

5.4.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	69
5.4.3. Oznaczanie zawartości wody przy użyciu miareczkowania Karla Fischera	69
5.4.4. Oznaczenie barwy ekoplastyfikatora w stopniach Hazena	70
5.4.5. Lepkość	70
5.4.6. Gęstość	70
5.4.7. Współczynnik załamania światła.....	71
5.5. Metody w celu scharakteryzowania kompozytów PVC.....	71
5.5.1. Badanie migracji.....	72
5.5.2. Badanie twardości Shore’a typu A	73
5.5.3. Wyznaczenie czasu plastyfikacji	74
5.5.4. Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie.....	75
5.5.5. Oznaczenie stabilności termicznej PVC uprzednio uplastycznionego plastyfikatorem.....	75
5.6. Syntezy ekoplastyfikatorów	76
5.6.1. Otrzymywanie cieczy jonowej	76
5.6.2. Odzysk cieczy jonowej	77
5.6.3. Otrzymywanie ekoplastyfikatorów	78
5.6.4. Wydzielanie otrzymanych estrów.....	79
5.7. Przygotowanie kompozytów PVC	80
5.7.1. Przygotowanie mieszanki typu „dry-blend”	80
5.7.2. Wytlaczanie i granulacja	84
5.7.3. Sprasowanie granulatu.....	87
5.8. Wyniki badań	89
5.8.1. Otrzymywanie estru kwasu sebacynowego.....	89
5.8.2. Otrzymywanie estrów kwasu bursztynowego	95
5.8.3. Otrzymywanie estrów kwasu adypinowego	100
5.8.4. Powiększenie skali procesu syntezy ekoplastyfikatora DBS	103
5.8.5. Badanie recyklu katalizatora.....	105

5.8.6. Ocena właściwości użytkowych tworzywa PVC zawierającego DBS jako ekoplastyfikator	106
5.8.7. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR	114
5.9. Analiza potencjału rynkowego dla plastyfikatora DBS	116
5.10. Wstępne założenia dla projektu procesowego instalacji do otrzymywania plastyfikatora DBS	119
5.11. Podsumowanie i wnioski.....	125
6. Wykaz osiągnięć naukowych	127
7. Spis rysunków	129
8. Spis tabel	134
9. Literatura	136

1. Wykaz skrótów i oznaczeń zastosowanych w pracy

A-CAE	IUPAC: tri(9,10,12-oksyacetylo)oktadekanodian cykloheksanolu,
AN	liczby akceptorowe Gutmanna,
ATBC	IUPAC: 2-oksyacetylo-1,2,3-propanotrikarboksylan tri- <i>n</i> -butylu, nazwa zwyczajowa: 2-acetylocytrynian tributylu,
ATEC	IUPAC: : 2-oksyacetylo-1,2,3-propanotrikarboksylan trietylu, nazwa zwyczajowa: acetylocytrynian trietylu,
BBP	IUPAC: benzeno-1,2-dikarboksylan benzylu i butylu, nazwa zwyczajowa: ftalan benzylobutylu,
BMED	elektrodializa membranowa bipolarna,
CAB	maślan octanu celulozy,
CAGR	Skumulowany Roczny Wskaźnik Wzrostu (ang. Compound Annual Growth Rate) - średnioroczna stopa zwrotu z inwestycji w określonym przedziale czasowym, zakładająca reinwestowanie zysków; jest to wskaźnik używany do mierzenia i porównywania tempa wzrostu różnych inwestycji lub wskaźników w czasie,
CAP	propionian octanu celulozy,
CAS	oznaczenie numeryczne poszczególnej substancji chemicznej przypisane przez Chemical Abstracts Service (CAS). Numer CAS ułatwia identyfikację substancji,
CDER	Centrum Oceny i Badań Leków,
COFA	kwasy tłuszczowe oleju rycynowego,
d	gęstość,
D2EBS	IUPAC: dekanodian di(2-etylobutylu), nazwa zwyczajowa: sebacynian di(2-etylobutylu),
D2EHAz	IUPAC: nonano-1,2-dikarboksylan di(2-etyloheksylu), nazwa zwyczajowa: azelainian di(2-etyloheksylu),
D2EHS	IUPAC: dekanodian di(2-etyloheksylu), nazwa zwyczajowa: sebacynian di(2-etyloheksylu),
D2EHSu	IUPAC: oktano-1,2-dikarboksylan di(2-etyloheksylu), nazwa zwyczajowa: suberynian di(2-etyloheksylu),

DBA	IUPAC: heksanodian di- <i>n</i> -butylu nazwa zwyczajowa: adypinian dibutylu,
DBEA	IUPAC: heksanodian dibutoksyetylu nazwa zwyczajowa: adypinian dibutoksyetylu
DBP	IUPAC: benzeno-1,2-dikarboksylan di- <i>n</i> -butylu, nazwa zwyczajowa: ftalan dibutylu,
DBPA	IUPAC: heksanodian dibutoksypropylu nazwa zwyczajowa: adypinian dibutoksypropylu
DBS	IUPAC: dekanodian di- <i>n</i> -butylu nazwa zwyczajowa: sebacynian dibutylu,
DBT	IUPAC: benzeno-1,2-dikarboksylan di- <i>n</i> -butylu, nazwa zwyczajowa: tereftalan dibutylu,
DCA	kwasy dikarboksylowe,
DDS	IUPAC: dekanodian didecylu, nazwa zwyczajowa: sebacynian didecylu,
DEHA	IUPAC: heksanodian di(2-etyloheksylu), nazwa zwyczajowa: adypinian di(2-etyloheksylu),
DEHCH	IUPAC: cykloheksano-1,4-dikarboksylan di(2-etyloheksylu),
DEHP	IUPAC: benzeno-1,2-dikarboksylan di(2-etyloheksylu), nazwa zwyczajowa: ftalan di(2-etyloheksylu),
DEHS	IUPAC: dekanodian di(2-etyloheksylu), nazwa zwyczajowa: sebacynian di(2-etyloheksylu),
DEHSn	IUPAC: butanodian di(2-etyloheksylu), nazwa zwyczajowa: bursztynian di(2-etyloheksylu),
DEHT	IUPAC: benzeno-1,4-dikarboksylan di(2-etyloheksylu), nazwy zwyczajowe: tereftalan di(2-etyloheksylu),
DES	IUPAC: dekanodian dietylu, nazwa zwyczajowa: sebacynian dietylu,
DESn	IUPAC: butanodian dietylu, nazwa zwyczajowa: bursztynian dietylu,
DHS	IUPAC: dekanodian diheksylu, nazwa zwyczajowa: sebacynianu diheksylu,

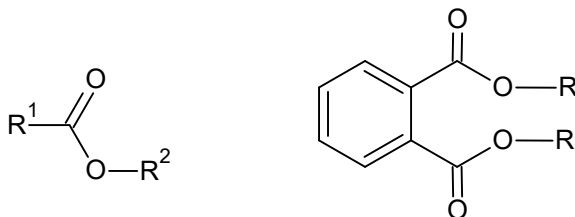
DIBP	IUPAC: benzeno-1,2- dikarboksylan di(2-metylopropylu), nazwa zwyczajowa: ftalan diizobutyłu,
DIDA	IUPAC: heksanodian diizodecyłu, nazwa zwyczajowa: adypinian diizodecyłu,
DIDP	IUPAC: benzeno-1,2- dikarboksylan di(8-metylononyłu), nazwa zwyczajowa: ftalan diizodecyłu,
DINA	IUPAC: heksanodian di(7-metylooktyłu), nazwa zwyczajowa: adypinian diizononyłu,
DINCH	IUPAC: cykloheksano-1,2- dikarboksylan di(7-metylooktyłu), nazwa zwyczajowa: cykloheksano-1,2- dikarboksylan diizononyłu,
DINP	IUPAC: benzeno-1,2-dikarboksylan di(7-metylooktyłu) nazwa zwyczajowa: ftalan diizononyłu,
DOS	IUPAC: dekanodian dioktyłu, nazwa zwyczajowa: sebacynian dioktyłu,
DPEA	IUPAC: heksanodian difenoksyetyłu nazwa zwyczajowa: adypinian difenoksyetyłu
DPHP	IUPAC: benzeno-1,2-dikarboksylan di(2-propyloheptyłu), nazwa zwyczajowa: ftalan di(2-propyloheptyłu),
DTDA	IUPAC: heksanodian diizotridecyłu, nazwa zwyczajowa: adypinian diizotridecyłu,
ESO	epoksydowany olej sojowy,
FA	alkohol furfurylowy,
GC	chromatografia gazowa
HRMS	spektrometria mas o wysokiej rozdzielczości
IL	ciecze jonowe,
INB	IUPAC: benzokarboksylan 7-metylooktyłu, nazwa zwyczajowa: benzoesan izononyłu,
IUPAC	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej, (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry),
LDPE	polietylen o niskiej gęstości, (ang. Low Density Polyethylene)
η	lepkość dynamiczna,
NBR	kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy,
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

PBT/vPvB	ocena bezpieczeństwa chemicznego substancji,
PDMS	poli(dimetylosiloksan) zakończony eterem diglicydylowym,
PHR	części na sto (ang. Parts Per Hundred Resin), określenie powszechnie używane w produkcji tworzyw sztucznych, gumy i żywic w celu wyrażania względnych ilości różnych składników; oznacza ilość składnika w stosunku do 100 części materiału bazowego,
PLA	polilaktyd,
PP	polipropylen,
PrTBC	nazwa zwyczajowa: cytrynian tributyłu i eteru propargilowego,
PVB	poli(winylobutyral),
PVC	poli(chlorek winylu),
PVC-S	poli(chlorek winylu) suspensyjny,
PVC-E	poli(chlorek winylu) emulsyjny,
PVC-M	poli(chlorek winylu) polimeryzujący w masie,
PVC-P	miękki PVC, z zawartością plastyfikatora,
PVC-U	twardy PVC,
REACH	rozporządzenie Unii Europejskiej, dotyczące rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów, (ang. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals),
s.m.	sucha masa,
SA	IUPAC: kwas dekanodiowy, nazwa zwyczajowa: kwas sebacynowy,
SDS	karty charakterystyki substancji chemicznej,
TEC	IUPAC: 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylan trietyłu, nazwa zwyczajowa: cytrynian trietyłu,
TBC	IUPAC: 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylan tri- <i>n</i> -butylu, nazwa zwyczajowa: cytrynian tributyłu,
Tg	temperatura zeszklenia,
TMS	tetrametylosilan,
TOTM	IUPAC: benzeno-1,2,4-trikarboksylan tri(2-etyloheksylu), nazwa zwyczajowa: trimelitan tri(2-etyloheksylu),

TPBMED	dwufazowa bipolarna elektrodializa membranowa,
T _t	temperatura topnienia,
T _w	temperatura wrzenia,
UE	Unia Europejska
USD	dolar amerykański,
VCM	monomer chlorku winylu (ang. Vinyl Chloride Monomer),

2. Wprowadzenie

Od lat 90. XX w. użycie niektórych „ftalanowych” plastyfikatorów poli(chlorku winylu) (PVC) było sukcesywnie ograniczane. Stąd też europejska polityka chemiczna mająca na celu ochronę zdrowia ludzkiego i ochronę środowiska przed substancjami budzącymi obawy, wprowadziła rozporządzenie REACH (WE) nr 1907/2006 w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i ograniczeń w zakresie chemikaliów. Zostały nałożone ograniczenia na stosowanie estrów kwasu ftalowego.¹ Substancje te mogą zaburzać gospodarkę hormonalną, zakłócać produkcję, wydzielanie, transport, metabolizm, wiązanie receptorów, mediację efektów i wydalanie naturalnych hormonów, które regulują proces rozwoju i wspierają homeostazę hormonalną w organizmie. Poziom efektu zależy od narażenia ogólnoustrojowego.² Szczególne obawy budziły substancje obecne w produktach dla niemowląt, zabawkach, kosmetykach i opakowaniach żywności. Estry kwasu ftalowego dobrze łączą się z polimerami, ulepszając ich właściwości fizyczne i mechaniczne, dlatego mieszanki tworzyw sztucznych są szeroko stosowane w sektorze budowlanym, inżynieryjnym, a także w rolnictwie i życiu codziennym.³ Na **Rysunku 1**, przedstawiono wzór ogólny estrów kwasów karboksylowych oraz wzór ogólny estrów kwasu ftalowego. Przykładowymi ftalanami są: ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP), ftalan benzylobutylu (BBP), ftalan diizobutylu (DIBP), ftalan dibutylu (DBP), ftalan diizononylu (DINP), ftalan diizodecylu (DIDP),⁴ ich wzory strukturalne przedstawiono na **Rysunku 2**.

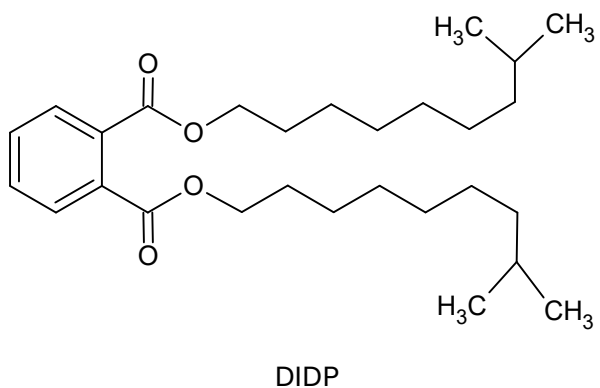
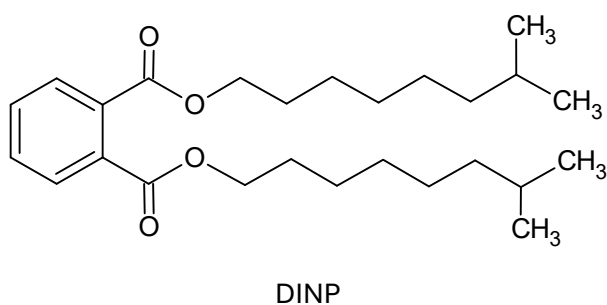
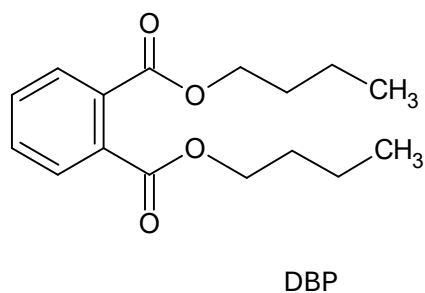
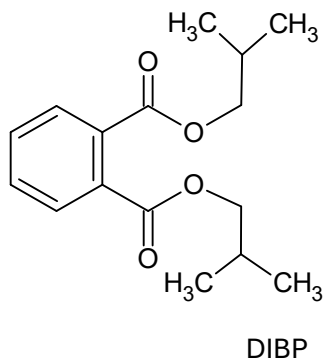
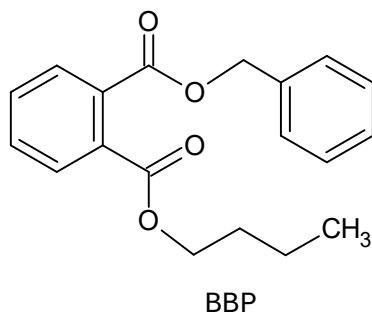
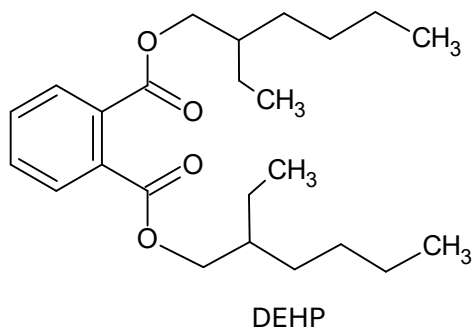


R¹- grupa węglowodorowa pochodząca od kwasu karboksylowego

R²- grupa węglowodorowa pochodząca od alkoholu

R, R'- grupa węglowodorowa pochodząca od alkoholu

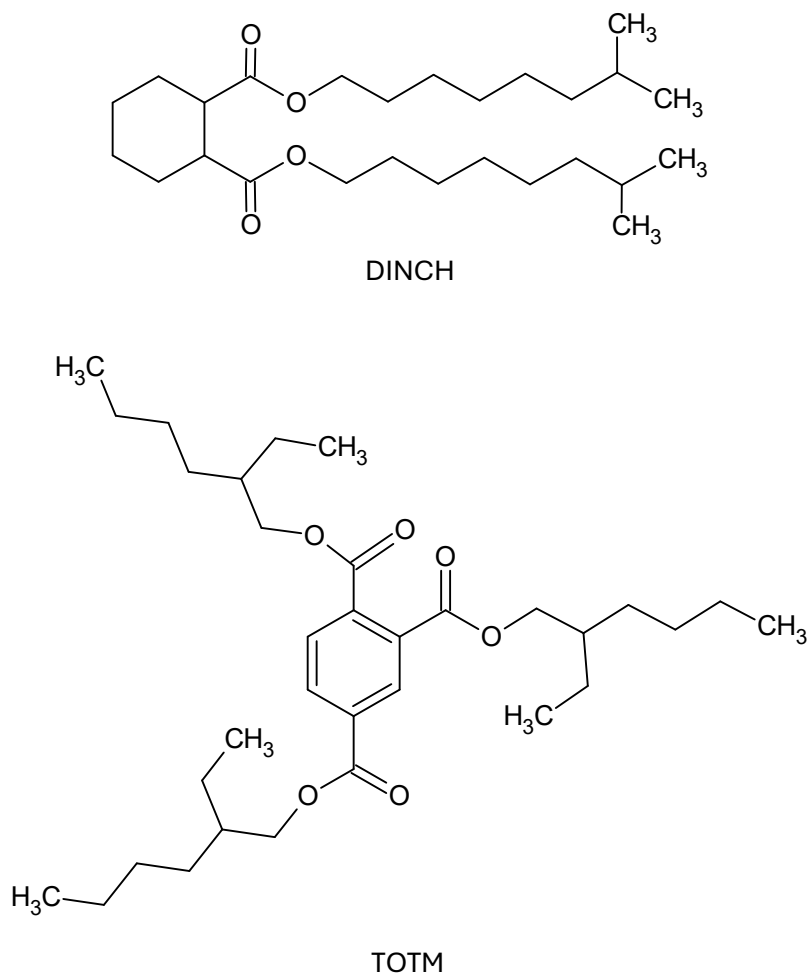
Rysunek 1. Wzory ogólne estrów kwasów karboksylowych oraz estrów kwasu ftalowego



Rysunek 2. Wzory strukturalne wybranych plastyfikatorów ftalanowych: ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP), ftalan benzylobutylu (BBP), ftalan diizobutylu (DIBP), ftalan di-n-butylu (DBP), ftalan diizononylu (DINP), ftalan diizodecylu (DIDP)

DEHP jest szeroko rozpowszechniony w środowisku. W dużej mierze w przemyśle polegano na DEHP, dopóki w 1999 r. nie zaczęto regulować jego sprzedaży, ze względu na obawy dotyczące zanieczyszczenia środowiska i zagrożenia zdrowia ludzkiego.⁵ Przykładowo zbadano próbki zawieszonych cząstek stałych w niemieckich rzekach, pod kątem obecności 23 plastyfikatorów. Próbki zostały pobrane w ciągu ostatnich lat w 13 miejscach, w dużych dorzeczach rzek w Niemczech, takich jak: Ren, Łaba i Dunaj. Maksymalne stężenie DEHP o wartości 6720 ng/g suchej masy zbadano w 2006 r. w próbkach z Rehlingen/Saar. W 2017 r. stężenie DEHP w punkcie poboru próbki Rehlingen spadło do wartości 2080 ng/g suchej masy. W latach 2000–2017 we wszystkich miejscach poboru próbek zaobserwowano spadek stężeń DEHP. Obecnie to DINP jest plastyfikatorem o najwyższych poziomach stężeń w próbkach w Rehlingen/Saar o wartości 4150 ng/g s.m.⁶ Udział w rynku produkcji plastyfikatorów w Unii Europejskiej w 1996 r. dla DEHP wyniósł 51%, a w roku 2015 zmniejszył się do 10%.⁴ DEHP pozostaje jednak głównym standardem jakościowym jako plastyfikator.⁷ Specyfikacje innych substancji są porównywane do DEHP. Wiodąca pozycja DEHP była determinowana przede wszystkim przez rozwój produkcji plastycznego PVC – jego największego „konsumenta”.⁸

Obecnie 35% światowego rynku produkcji plastyfikatorów należy do związków „nieftalanowych”, pozostałe 65% należy nadal do ftalanów, mimo dynamicznego wzrostu produkcji alternatywnych plastyfikatorów, a szczególnie ekoplastyfikatorów. Wśród produkcji plastyfikatorów diestrowych, ftalany zajmują ponad 80% rynku. Całkowita światowa produkcja plastyfikatorów PVC w 2023r. wyniosła ok. 8,2 mln ton. W ciągu ostatnich lat przemysł plastyfikatorów zainwestował ponad 6 mld euro w badania, aby zapewnić zrównoważony rozwój, bezpieczeństwo produktów i redukcję kosztów.⁹ Wielu producentów plastyfikatorów wprowadziło alternatywne substancje, w tym związki takie jak cykloheksano-1,2-dikarboksylan diizononylu (DINCH) lub trimelitan tri(2-etyloheksylu) (TOTM), które są bliskimi pochodnymi ściśle regulowanych ftalanów,¹⁰ ich wzory strukturalne przedstawiono na **Rysunku 3**. Najprostszym substytutem jest TOTM. Chociaż związek ten zachowuje wszystkie cechy strukturalne DEHP, ma wyższą masę cząsteczkową przez co wykazuje niższy potencjał migracyjny. Jednak zbliżona struktura cząsteczki do DEHP, może świadczyć także o tym, że będzie wykazywał podobną toksyczność.^{5,11}



Rysunek 3. Wzory strukturalne popularnych plastyfikatorów DINCH oraz TOTM

Wobec powyższych wyzwań, interesującym obszarem badawczym są ekoplastyfikatory, dedykowane do tworzyw sztucznych o ulepszonych właściwościach w porównaniu do konwencjonalnych plastyfikatorów, między innymi: biodegradowalnością w środowisku naturalnym, łatwością recyklingu, niską toksycznością, niewielką migracją, odpornością na wymywanie z tworzywa, zwiększoną stabilnością termiczną, kompostowalnością i łatwością przetwórstwa. Plastyfikatory pochodzące ze źródeł odnawialnych można uzyskać np. z olejów roślinnych (olej sojowy, olej lniany, olej talowy, olej palmowy, olej rycynowy, olej kokosowy, olej z nasion kaczuki i in.), kwasu cytrynowego, kwasu stearynowego, kwasu azelainowego, kwasu sebacynowego, kwasu bursztynowego, kwasu mlekowego, glicerolu, izosorbidu, kardanolu, kamfory, kurkuminy, glicydyloglicerolu, kwasu kalafoniowego, kwasu winowego, trzciny cukrowej lub roślin zawierających skrobię.^{9,12} Cennym parametrem jest możliwość zastosowania zwiększonej

zawartości takiego plastyfikatora, w mieszance tworzywa sztucznego, w porównaniu do konwencjonalnych plastyfikatorów, przez co uzyskany produkt jest wyjątkowo plastyczny. Ekoplastyfikatory są dodatkami tworzyw sztucznych PVC, polilaktydu (PLA), żywic celulozowych. Tworzywa te stosowane są w opakowaniach żywności, foliach do pakowania, butelkach, torbach infuzyjnych, woreczkach na krew, rękawiczkach, opakowaniach leków, zabawkach dla dzieci i wielu innych.^{1,13–16}

3. Cel pracy

Celem doktoratu wdrożeniowego było opracowanie nowej metody syntezy alternatywnych ekoplastyfikatorów, w postaci estrów kwasów dikarboksylowych, pochodzących ze źródeł odnawialnych oraz zbadanie właściwości fizykochemicznych w przetwórczych badaniach aplikacyjnych. Zaproponowana w ramach projektu doktorskiego innowacyjna metoda wytwarzania ekoplastyfikatorów polegała na zastosowaniu jako katalizatorów protycznych cieczy jonowych. Nowe plastyfikatory będą mogły poszerzyć ofertę produktową Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. W związku z wycofaniem głównego i dobrze znanego przez odbiorców (klientów) plastyfikatora ftalanowego DEHP z oferty Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. poszukiwane są nowe produkty, które mogą zostać wdrożone do procesu produkcyjnego. Interesującym obszarem badawczym są ekoplastyfikatory o ulepszonych właściwościach. Zastosowanie mogą znaleźć wszędzie tam, gdzie uplastycznione plastyfikatorem tworzywo sztuczne powinno posiadać lepsze właściwości fizykochemiczne w porównaniu do tradycyjnego plastyfikatora. Takie ekoplastyfikatory są nietoksyczne, bez ujemnego wpływu na środowisko, zdrowie i życie ludzi i stąd też posiadają duży potencjał wdrożeniowy w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

4. Część literaturowa

W tej części pracy doktorskiej przybliżono najważniejsze zagadnienia dotyczące plastyfikatorów m.in. teoria i mechanizmy plastyfikacji. Dokonano przeglądu literaturowego dla nowych, alternatywnych plastyfikatorów, a także estrów i kwasów pochodzenia naturalnego: sebacynowego, adypinowego i bursztynowego. Przyjrano się sposobom prowadzenia estryfikacji przy zastosowaniu różnych katalizatorów oraz opisano fenomen cieczy jonowych.

W całej pracy zastosowano zwyczajowe nazewnictwo i skróty do opisu plastyfikatorów. Zaniechano używania nazw substancji wg nomenklatury IUPAC, ponieważ w literaturze naukowej, jak i branży tworzyw sztucznych taki sposób funkcjonuje. Wprowadzenie nazw wg IUPAC do treści rozprawy spowodowałoby jedynie zamieszanie. Nazewnictwo IUPAC zostało spisane w wykazie skrótów i oznaczeń zastosowanych w pracy. Niemniej jednak zauważono, że niejednokrotnie w literaturze dochodzi do pomyłek autorów, które są związane z nazwą, i tak np.: nazwa ftalan dioktylu, może sugerować związek zawierający w łańcuchu nierozgałęziony *n*-oktyl zawierający 8 atomów węgla, a tymczasem autor miał na myśli ftalan di(2-etyloheksyłu), zawierający również 8 atomów węgla w łańcuchu bocznym. W całej pracy postarano się ujednolicić nazewnictwo plastyfikatorów.

4.1. Plastyfikatory

Pojęcie „plastyfikatora” po raz pierwszy wprowadzono pod koniec XIX wieku, po opracowaniu azotanu celulozy w 1846 r. Pierwszymi stosowanymi plastyfikatorami były kamfora i olej rycynowy opatentowany w 1856 roku.¹⁷ W 1968r. wymieniono 550 plastyfikatorów, natomiast obecnie tylko 60 z nich jest rzeczywiście wykorzystywanych.¹⁸ W Tabeli 1. przedstawiono przykładowe plastyfikatory w powszechnym użyciu handlowym. Plastyfikatory są zazwyczaj lepкими cieczami o wysokiej temperaturze wrzenia około 400 °C, o średnich masach cząsteczkowych od 300 do 600 g/mol, o liniowej strukturze, rozgałęzione lub posiadające cykliczne łańcuchy węglowe (od 14 do 40 węgli w strukturze).¹ Są dodatkami do kompozycji mieszanek tworzyw sztucznych, które obniżają temperaturę zeszklenia T_g polimeru, z którym są mieszane, tworząc elastyczne lub półsztywne produkty o ulepszonych

właściwościach przetwórczych. Zazwyczaj nie są związane wiązaniami kowalencyjnymi z polimerami. Jako plastyfikatory stosowane są ciecze organiczne, zawierające grupy estrowe (polarne), przedzielone dużymi ugrupowaniami niepolarnymi.^{13,19} W przypadku większości zastosowań, dodatki do polimerów powinny być nietoksyczne, bezbarwne i bezwonne.²⁰ Jednym z głównych wymagań dla plastyfikatorów PVC jest brak migracji z polimeru i stałość właściwości fizykochemicznych podczas całego okresu eksploatacji materiału.²¹

Tabela 1. Przykładowe plastyfikatory w powszechnym użyciu handlowym ²²

Plastyfikator (nazwa zwyczajowa)	Skrót	Nr CAS	Masa molowa [g/mol]	Uwagi
ftalan diizononylu	DINP	[28553-12-0]	419	Jeden z głównych plastyfikatorów ogólnego przeznaczenia dla PVC, posiada bardzo dobre właściwości plastyfikujące.
ftalan di(2-propyloheptylu)	DPHP	[53306-54-0]	447	Plastyfikator PVC ogólnego przeznaczenia, posiada bardzo dobre właściwości plastyfikujące, może być stosowany jako bezpośredni zamiennik DEHP i DINP w wielu zastosowaniach.
ftalan diizodecylu	DIDP	[68515-49-1]	447	Powszechnie stosowany plastyfikator w produkcji tworzyw sztucznych.
tereftalan di(2-etyloheksylu)	DEHT	[4654-26-6]	391	Plastyfikator „nieftalanowy”, posiada bardzo dobre właściwości plastyfikujące i może być stosowany jako bezpośredni zamiennik ftalanów.
tereftalan dibutyłu	DBT	[1962-75-0]	278	Plastyfikator „nieftalanowy”, bardzo dobre właściwości plastyfikujące dla PVC, plastyfikator specjalnego przeznaczenia.

Plastyfikator (nazwa zwyczajowa)	Skrót	Nr CAS	Masa molowa [g/mol]	Uwagi
cykloheksano-1,2- dikarboksylan diizononylu	DINCH	[166412-78-8]	425	Plastyfikator tworzyw sztucznych we wrażliwych obszarach zastosowań, takich jak np. zabawki, urządzenia medyczne i opakowania do żywności, alternatywny dla plastyfikatorów ftalanowych.
cykloheksano-1,4- dikarboksylan di(2- etyloheksylu)	DEHCH	[4654-26-6]	391	Może być stosowany we wszystkich elastycznych produktach PVC, w tym zabawkach, plastyfikator „nieftalanowy”.
benzoesan izononylu	INB	[670241-72-2]	248	Plastyfikator tworzyw sztucznych, takich jak PVC, stosowany w mieszaninie z innymi plastyfikatorami.
adypinian di(2- etyloheksylu)	DEHA	[103-23-1]	371	Może być stosowany jako plastyfikator główny lub w połączeniu z innymi plastyfikatorami, rekomendowany w produkcji materiałów do kontaktu z żywnością, w szczególności folii spożywczych.
adypinian diizononylu	DINA	[33703-08-1]	398	Plastyfikator do PVC, mieszalny z innymi popularnymi plastyfikatorami monomerycznymi.
trimelitan tri(2- etyloheksylu)	TOTM	[89-04-3]	547	Plastyfikator główny lub w połączeniu z innymi plastyfikatorami; pozytywnie wpływa na proces wytwarzania tworzywa.

Plastyfikator (nazwa zwyczajowa)	Skrót	Nr CAS	Masa molowa [g/mol]	Uwagi
sebacynian di(2-etyloheksylu)	DEHS	[122-62-3]	427	Oleisty, bezbarwny, stosowany m.in. jako plastyfikator, dodatek do płynów hamulcowych, olejów silnikowych.
2-acetylocytrynian tributylu	ATBC	[77-90-7]	402	Plastyfikator PVC i podobnych tworzyw sztucznych.

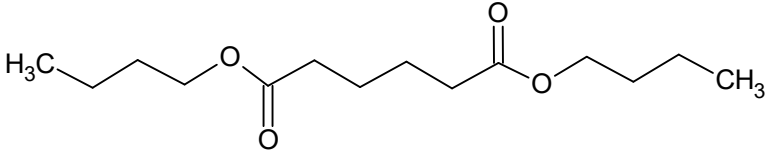
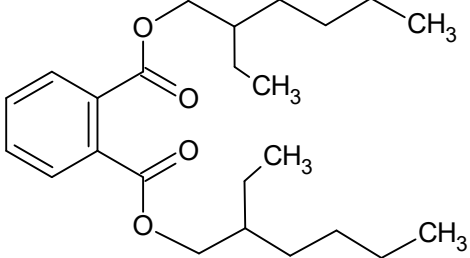
Plastyfikatory można sklasyfikować jako wewnętrzne lub zewnętrzne. Wewnętrzne plastyfikatory są nieodłącznymi elementami cząsteczek polimeru i stają się częścią produktu, które mogą być współpolimeryzowane w strukturę polimeru, albo reagować z oryginalnym polimerem. Wewnętrzne plastyfikatory to zazwyczaj objętościowo duże cząsteczki, które zapewniają łańcuchom polimerów więcej miejsca do poruszania się i zapobiegają zbliżaniu się. Dlatego zmiękcniają polimery, obniżając T_g , a tym samym zmniejszając moduł sprężystości. Zewnętrzne plastyfikatory, takie jak klasyczny DEHP, są po prostu mieszane z polimerem w podwyższonych temperaturach i nie tworzą wiązań kowalencyjnych. Mogą zostać utracone poprzez parowanie, migrację lub ekstrakcję produktu.¹ Wewnętrzne plastyfikatory są rzadziej stosowane, często od początku do określonych celów. Zewnętrzne plastyfikatory oferują większe możliwości w dostosowywaniu końcowych właściwości polimeru, biorąc pod uwagę fakt, że plastyfikator jest dodawany po polimeryzacji. Rodzaj i ilość plastyfikatora można starannie dostosować tak, aby uzyskać szeroką gamę formuł i właściwości końcowego produktu oraz nadać różne poziomy plastyczności, w zależności od pożądanego zastosowania. Ponadto, ponieważ nie zachodzi żadna reakcja chemiczna, zewnętrzna plastyfikacja jest bardziej opłacalna i zatem stosowana częściej w przemyśle.^{13,23}

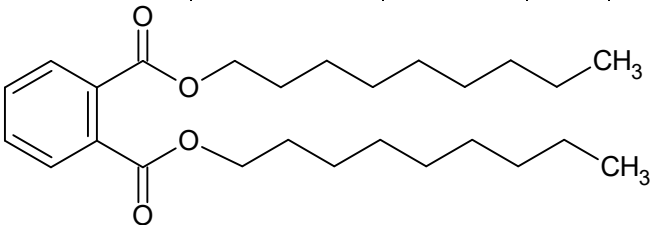
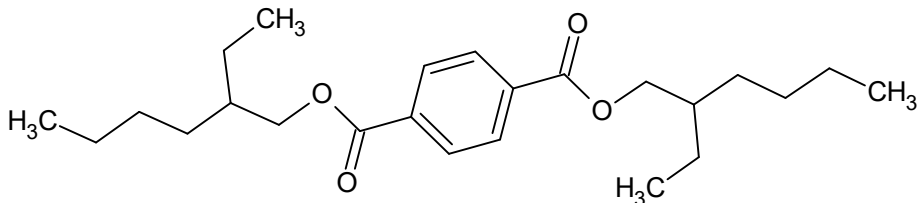
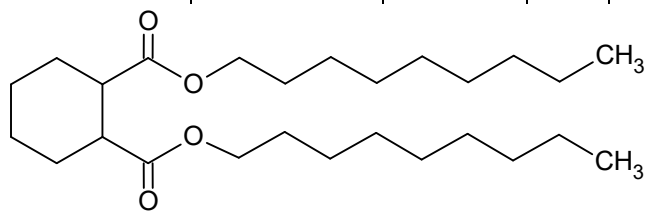
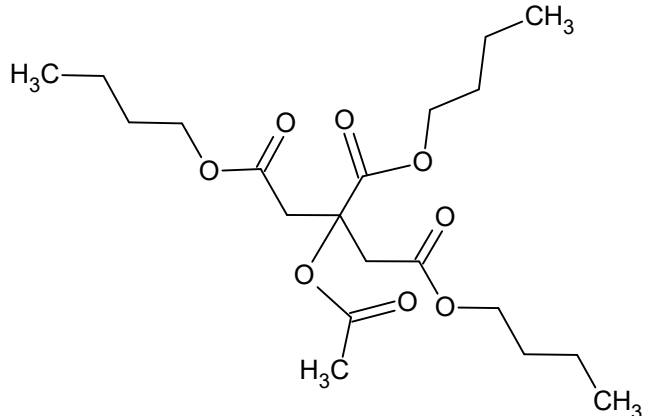
Około 90% plastyfikatorów PVC to estry, np.: adypiniany, azelainiany, cytryniany, benzoesany, ortoftalany, tereftalany, sebacyniany.^{9,24} Są stosunkowo tanie. Właściwości fizykochemiczne przykładowych plastyfikatorów estrowych przedstawiono w **Tabeli 2**.

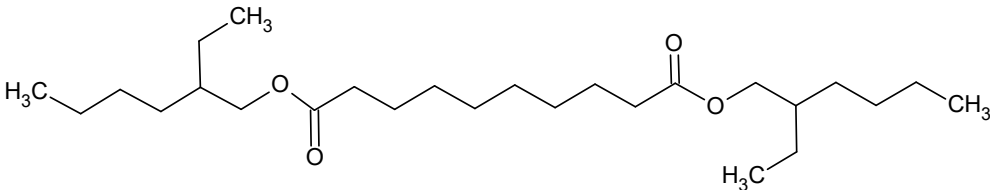
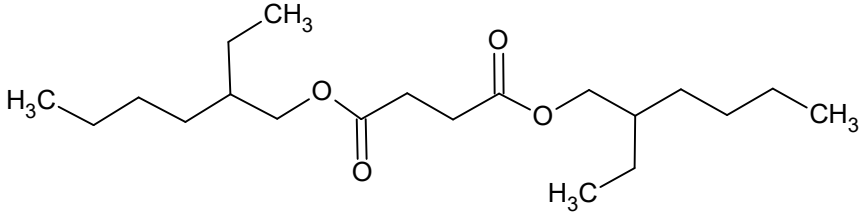
Estry są grupą organicznych związków chemicznych, będących produktami kondensacji kwasów i alkoholi lub fenoli. Komponentami kwasowymi mogą być zarówno kwasy

karboksylowe, jak i kwasy nieorganiczne. To substancje o strukturze chemicznej podobnej do naturalnych trójglicerydów, są doskonałymi zamiennikami mineralnych olejów. Szczególne zainteresowanie budzą estry kwasu adypinowego, azelainowego i sebacynowego,⁹ od ponad pięćdziesięciu lat są używane jako wysokiej jakości oleje syntetyczne.²⁵ Oleje produkowane z estrów kwasów dikarboksylowych charakteryzują się niską temperaturą krzepnięcia, dobrą stabilnością termooksydacyjną, niską lotnością w wysokich temperaturach, dobrymi właściwościami smarnymi, dobrą biodegradowalnością i umiarkowanymi kosztami produkcji. Ich lepkość tylko nieznacznie spada wraz ze wzrostem temperatury, co oznacza, że ich wskaźniki lepkości są wysokie.⁹

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne przykładowych plastyfikatorów estrowych ^{26,27}

Skrót nazwy	Wzór cząsteczkowy	Masa cząsteczkowa [g/mol]	T _w [°C], przy ciśnieniu atmosferycznym	T _t , [°C]	d ₂₀ [°C] [g/cm ³]	η ₂₀ [°C] [mPas]	Wygląd oraz zapach
DBA	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258	340 (z rozkładem)	-50	1,02	15	Bezbarwna lub lekko żółta ciecz, zapach lekki estrowy
							
DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,56	385 (z rozkładem)	-46	0,984	75	Bezbarwna lub lekko żółta oleista ciecz, zapach słaby charakterystyczny
							

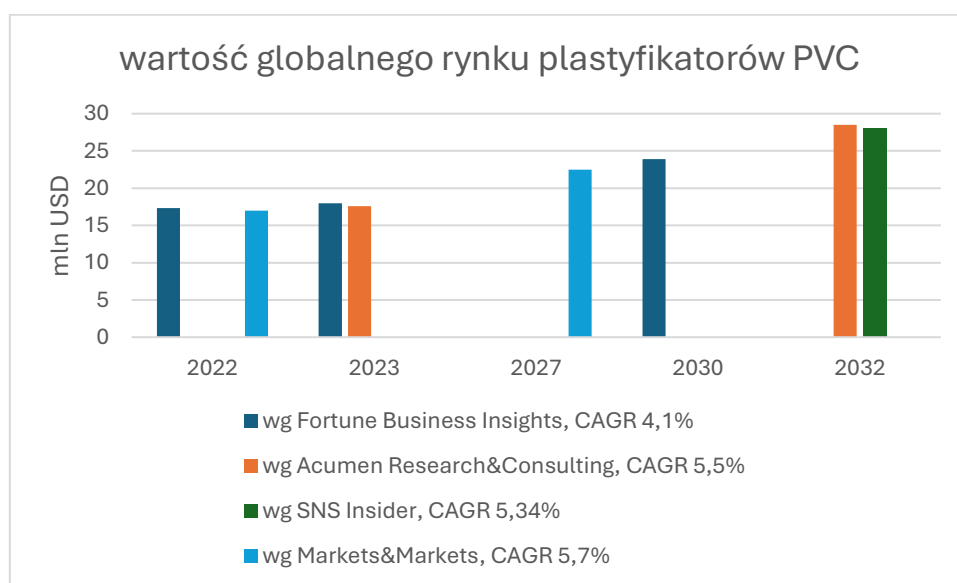
Skrót nazwy	Wzór cząsteczkowy	Masa cząsteczkowa [g/mol]	T _w [°C], przy ciśnieniu atmosferycznym	T _t [°C]	d ₂₀ [°C] [g/cm ³]	η ₂₀ [°C] [mPas]	Wygląd oraz zapach
DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	419	>400 (z rozkładem)	-50	0,975	65	Bezbarwna lub lekko żółta oleista ciecz, zapach słaby estrowy
							
DEHT	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,56	386 (z rozkładem)	-40	0,99	65	Bezbarwna lub lekko żółta oleista ciecz, zapach słaby estrowy
							
DINCH	C ₂₆ H ₄₈ O ₄	424,66	>400 (z rozkładem)	-45	0,95	65	Bezbarwna, klarowna oleista ciecz, zapach słaby lub brak
							
ATBC	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	402,48	330 (z rozkładem)	-80	1,05	18	Bezbarwna lub lekko żółta oleista ciecz, zapach lekki estrowy
							

Skrót nazwy	Wzór cząsteczkowy	Masa cząsteczkowa [g/mol]	T _w [°C], przy ciśnieniu atmosferycznym	T _i , [°C]	d ₂₀ [°C] [g/cm ³]	η ₂₀ [°C] [mPas]	Wygląd oraz zapach
DOS	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	427	400 (z rozkładem)	-45	0,910	25	Bezbarwna lub lekko żółta oleista ciecz, bezwonna
							
DEHSn	C ₂₀ H ₃₈ O ₄	342,5	370-400 (z rozkładem)	-55	0,95	28	Bezbarwna lub lekko żółta oleista ciecz, zapach słaby charakterystyczny
							

Estry trimelitowe alkoholi nonylowych są produkowane m.in. przez firmę Exxon jako plastyfikatory do PVC w materiałach narażonych na wysokie temperatury (np. izolacja kabli).¹⁷ Estry pochodzące z naturalnie dostępnego kwasu cytrynowego i alkoholi przebadano jako możliwe przyjazne ekologicznie alternatywy dla plastyfikatorów ftalanowych, z różnym stopniem sukcesu. Estry kwasu cytrynowego, z wyjątkiem ATBC, są obecnie stosowane w opakowaniach do żywności i workach na krew. ATBC był produkowany do określonych zastosowań biomedycznych. Jednak później wykazano, że jest bardziej toksyczny niż DEHP. Chociaż cytryniany zyskują popularność na rynku jako zamienniki plastyfikatorów ftalanowych, nie zastąpiły ftalanów jako dominujących na rynku.²⁸ W otoczkach leków stosuje się wiele plastyfikatorów. Ilość plastyfikatora stosowanego w otoczce zależy od pożądanych właściwości terapeutycznych układu powiązanych z pożądanym uwalnianiem leku. Substancje o niskiej lotności i masie cząsteczkowej od 200 do 400 g/mol, takie jak diestry pochodzące z kwasów dikarboksylowych, np. kwasu sebacynowego, kwasu azelainowego lub glikolu etylenowego lub glikolu propylenowego, pochodne kwasu cytrynowego, np. cytrynian

tri-*n*-butylu, cytrynian trietylu, są bardzo powszechnie stosowane. Rodzaj plastyfikatora zastosowanego w otocze leku determinuje właściwości powłoki utworzonej przez polimer i wpływa na charakterystykę uwalniania leku poprzez oddziaływanie na właściwości powierzchniowe i mechaniczne powłoki.² Prace badawcze nad poszukiwaniem i badaniem nowych estrów alifatycznych kwasów dikarboksylowych wykazały skuteczność ich stosowania w mieszankach PVC, w celu poprawy właściwości mechanicznych i termicznych.⁹

Przemysł tworzyw sztucznych stale rośnie, a wraz z nim popyt na plastyfikatory.¹ Światowa produkcja plastyfikatorów w 2018 r. wyniosła 7,45 mln ton. Były to główne dodatki do plastycznego PVC.⁴ Według danych w 2019 r. wolumen światowego rynku plastyfikatorów wynosił około 8 mln ton. Z czego rynek plastyfikatorów „nieftalanowych” stanowił 35%.⁷ Plastyfikatory estrowe stanowią około 90% wszystkich produkowanych plastyfikatorów.²⁹ Globalny rynek plastyfikatorów PVC waha się między 17 – 18 mld USD, a jego wartość może wzrosnąć do 22,5 mld USD w 2027r. oraz 23 – 28 mld USD do około 2030-2032 r., przy skumulowanym rocznym wskaźniku wzrostu CAGR 4 - 6%,^{9,30-33} **Rysunek 4.**



Rysunek 4. Wartość globalnego rynku plastyfikatorów PVC obecnie oraz w prognozach różnych źródeł³⁰⁻³³

Wielkość światowego rynku ekoplastyfikatorów w 2023 r. oszacowano na 2,92 mld USD. Średnia roczna stopa wzrostu CAGR wynosiła 8,39%. Ekoplastyfikatory mają znaczny potencjał, aby zastąpić estry kwasu ftalowego w produktach do pielęgnacji osobistej,

opakowaniach żywności, wyrobach medycznych i zabawkach. Zazwyczaj jednak do produkcji plastyfikatorów pochodzenia biologicznego wymagane są stosunkowo droższe surowce.⁹

4.1.1. Nowe, alternatywne plastyfikatory

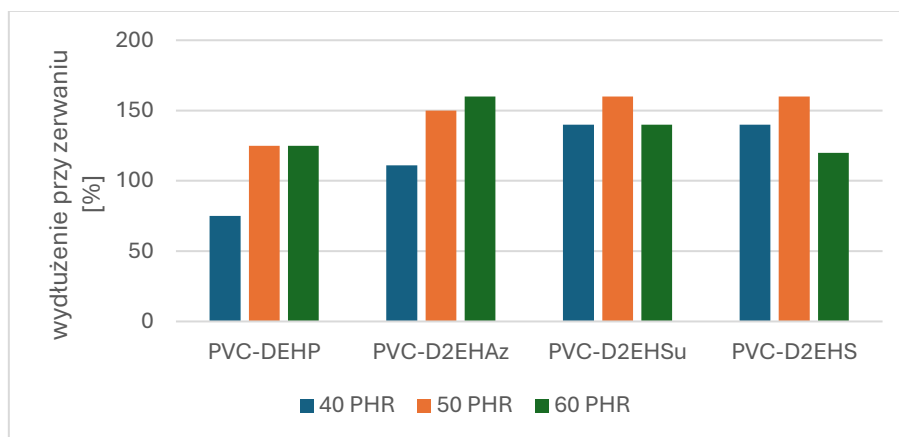
Metody biotechnologiczne i tzw. „zielona chemia” (ang. green chemistry) są obecnie przedmiotem licznych badań rozwojowych. Celem współczesnego przemysłu chemicznego, opartego w dużej mierze na zasobach kopalnych, jest przynajmniej częściowe przekształcenie metod produkcyjnych wykorzystując źródła odnawialne. Dąży się do tego, aby biosurowce zostały przekształcone w wartościowe chemikalia. „Zielona chemia” zajmuje się w znacznym stopniu optymalizacją procesów chemicznych, zmniejszając negatywny wpływ przemysłu chemicznego na środowisko, np. poprzez obniżenie zużycia energii, przy użyciu bardziej wydajnych katalizatorów i umożliwiając stosowanie rozpuszczalników o mniejszym wpływie na środowisko.³⁴ Obecnie poszukiwane są nowe, alternatywne plastyfikatory, które będą spełniać kryteria „podwójnie zielonych”.^{35,36}

Idealny ekoplastyfikator powinien:

- być szeroko dostępny ze źródeł odnawialnych,
- ulegać łatwej biodegradacji na składowisku odpadów,
- charakteryzować się doskonałą mieszalnością z polimerem,
- wyeliminować problem migracji plastyfikatora,
- posiadać wysoką stabilność chemiczną w mieszaninie polimerów w warunkach przetwarzania,
- być tani.²⁰

Wraz z rosnącym zapotrzebowaniem na alternatywne wobec „ftalanów” plastyfikatory, o niskim poziomie migracji i niskiej toksyczności, zwraca się uwagę na plastyfikatory pochodzenia biologicznego, które są zdolne do plastyfikacji zarówno petro- jak i biopolimerów,¹⁸ do zastosowań nie tylko farmaceutycznych i medycznych, ale także przemysłowych. Pod tym względem, większość tradycyjnych plastyfikatorów nie ma zastosowania w tym obszarze.²⁴ Poniżej przytoczono kilka przykładów alternatywnych plastyfikatorów opisanych w literaturze wraz z ich charakterystyką funkcjonalności.

Alternatywne plastyfikatory diestrowe ³⁷ pochodzące z kwasu suberynowego, azelainowego i sebacynowego otrzymano w reakcji odpowiednich kwasów z 2-etyloheksanolem. Udowodniono dobrą kompatybilność fizykochemiczną z tworzywem PVC, przy pomocy badań wytrzymałości na rozciąganie, stabilności termicznej i temperatury zeszklenia. Maksymalna temperatura zarejestrowana w pierwszym etapie degradacji dla folii PVC- D2EHSu, PVC-D2EHAz i PVC-D2EHS wyniosła odpowiednio 287,06 °C, 290,83 °C i 281,68 °C, co świadczy o dobrej stabilności termicznej. W przypadku nieuplastycznionego PVC temperatura degradacji wyniosła tylko 192,26 °C. Na tym etapie z tworzywa wydzielał się HCl. Pik zeszklenia we wszystkich mieszankach PVC-diestrowych charakteryzował się niższym zakresem temperatur T_g : 65,36 °C–71,90 °C, w przypadku nieuplastycznionego PVC temperatura zeszklenia wyniosła 72,56 °C. Opisane plastyfikatory diestrowe obniżały wartość T_g dla wszystkich uplastycznionych folii, co było pożądanym efektem. Zaobserwowano poprawę wartości wydłużenia przy zerwaniu w przypadku uplastycznionych folii PVC w porównaniu do DEHP. Na **Rysunku 5.** przedstawiono wyniki wydłużenia uplastycznionych folii przy zerwaniu, w porównaniu do PVC uplastycznionego DEHP. Stwierdzono, że alternatywne plastyfikatory są w stanie zastąpić DEHP i są wysoce przydatne do stosowania jako plastyfikatory pierwotne lub wtórne w opakowaniach żywności, urządzeniach medycznych i urządzeniach gospodarstwa domowego.³⁷



Rysunek 5. Wykres przedstawiający wydłużenie przy zerwaniu próbek PVC uplastycznionego przy pomocy: D2EHSu, D2EHAz, D2EHS i porównawczo DEHP ³⁷

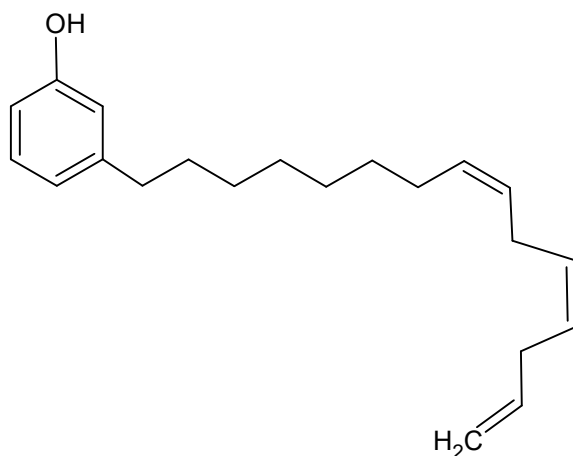
Inny plastifikator oparty na zasobach odnawialnych został zsyntezowany poprzez katalizowaną lipazą, reakcję estryfikacji kwasu tłuszczowego oleju rycynowego (COFA) alkoholem furfurylowym (FA). Powstały ester (ester FA-COFA) został użyty jako plastifikator

do folii PVC. Folie zostały wytworzone przy użyciu kombinacji konwencjonalnego plastyfikatora DBP i FA-COFA, jako ko-plastyfikatora w różnych stężeniach. Badanie biodegradowalności folii PVC wykazało zwiększoną degradowalność wraz ze wzrostem stężenia estru FA-COFA w folii PVC. Dodatkowo wykazano, że ester FA - COFA może zastąpić DBP nawet w 80% całkowitego plastyfikatora, zapewniając większe wydłużenie przy rozciąganiu. Taki rodzaj zrównoważonych folii z mieszanki PVC opartych na zasobach naturalnych, mógłby być zatem stosowany jako dobry materiał opakowaniowy o właściwościach biodegradowalnych.³⁸

Tworzywo PVC uplastyczniono na drodze syntezy³⁹ czterema, wewnętrznymi „zielonymi” plastyfikatorami: cytrynianem tributyłu (TBC), cytrynianem tri-n-butyłu i eteru propargilowego (PrTBC), kwasem oleinowym i poli(dimetylosiloksanem) zakończonym eterem diglicydylowym (PDMS). Przygotowano próbki uplastycznionego PVC: PVC-TBC1, PVC-TBC2, PVC-kwas oleinowy i PVC-PDMS. Modyfikowane tworzywa, zwłaszcza PVC-kwas oleinowy i PVC-PDMS, miały wyższą stabilność termiczną niż czyste PVC. Temperatura zeszklenia czystego PVC wyniosła 84 °C, podczas gdy T_g próbek PVC-PDMS, PVC-TBC1, PVC-kwas oleinowy i PVC-PrTBC spadły odpowiednio do 62,6, 53,0, 42,8 i 41,0 °C. Wytrzymałość na rozciąganie spadła z 41,35 MPa do 25,01 MPa, wskutek zastąpienia atomu chloru plastyfikatorami (reakcja substytucji nukleofilowej), a wydłużenie przy zerwaniu wzrosło z 40,80% do 90,27%. Wykazano także, że nie wystąpiła migracja plastyfikatorów w zmodyfikowanym wewnątrznie PVC w czterech różnych rozpuszczalnikach, w tym w wodzie destylowanej, etanolu, kwasie octowym i eterze naftowym. Wyniki wykazały, że to „zielone” podejście jest nie tylko przydatne do plastyfikacji PVC o wyższej stabilności termicznej, ale także do hamowania migracji cząsteczek plastyfikatora.³⁹

Oleje roślinne i izolowany z nich kardanol, są ważnymi surowcami, pochodzącymi z biomasy do produkcji plastyfikatorów. Kardanol jest obiecującą alternatywą dla tradycyjnych petrochemicznych plastyfikatorów, ze względu na obecną strukturę pierścienia benzenowego i aktywną grupę hydroksylową, strukturę cząsteczki przedstawiono na **Rysunku 6**. Oleje roślinne zawierają elastyczne długie łańcuchy kwasów tłuszczowych i bogate wiązania nienasycone, mogą być stosowany do produkcji plastyfikatora epoksydowego. Epoksydowany olej sojowy (ESO) został uprzemysłowiony i stosowany jako podstawowy plastyfikator w materiałach opakowaniowych do żywności.^{40,41} ESO jest jednorodną, niepalną, oleistą mieszaniną epoksydowanych glicerydów kwasów C16 – C18, gęstości 0,998 g/cm³ w 25 °C.

Struktura cząsteczki jest rozbudowana o wzorze sumarycznym $C_{57}H_{106}O_{10}$. ESO produkowany jest w Polsce jako Ergoplast ES w Boryszew ERG.⁴²

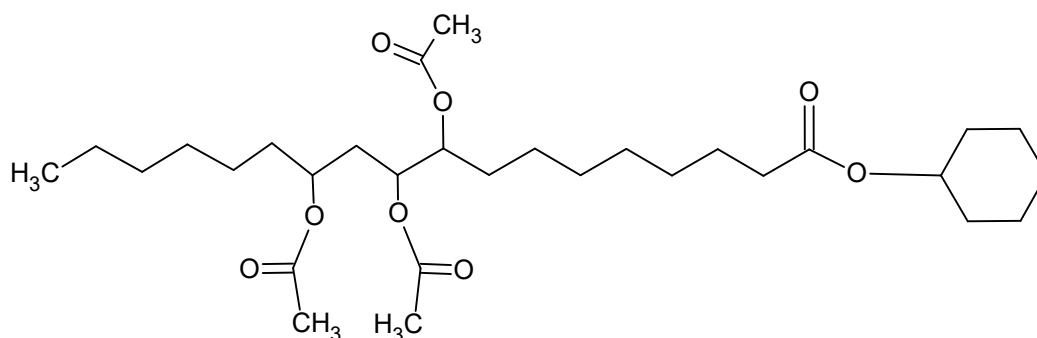


Rysunek 6. Struktura przykładowego kardanolu otrzymywanego głównie z oleju pozyskiwanego z orzechów nerkowca

Estry kwasu cytrynowego są ważnymi, przyjaznymi dla środowiska ekoplastyfikаторami szczególnie dla tworzywa PLA i zostały zatwierdzone w Stanach Zjednoczonych, Unii Europejskiej i innych krajach rozwiniętych do stosowania w produktach z tworzyw sztucznych (opakowania żywności, zabawki dla dzieci, sprzęt medyczny i produkty sanitarne), mających bliski kontakt z ciałem człowieka.⁴³ Jednak cena estrów kwasu cytrynowego jest stosunkowo wysoka.⁴⁰ Istnieje ponad 50 rodzajów plastyfikatorów pochodzących z kwasu cytrynowego, ale około 15 z nich zostało wyprodukowanych na dużą skalę. 2-acetylocytrynian tributyłu (ATBC) i cytrynian tributyłu (TBC) zostały szczegółowo przebadane i uprzemysłowione ze względu na doskonałe parametry. Porównano⁴⁴ acetylowane estry acetylocytrynianu trietylu ATEC i ATBC do ich nieacetylowanych odpowiedników cytrynianu trietylu (TEC) oraz TBC. Przeprowadzone badania wytrzymałości na rozciąganie wskazały, że ATEC-PVC oraz ATBC-PVC były lepsze odpowiednio o 13,9% i 18,7% od TEC-PVC i TBC-PVC. Wyniki wydłużenia przy zerwaniu były lepsze także dla ATEC-PVC i ATBC-PVC odpowiednio o 8,3% i 2,2% w porównaniu do TEC-PVC i TBC-PVC.⁴⁴ ATBC jest bezbarwny i zapewnia dobrą plastyczność tworzyw pracujących w niskich temperaturach. TBC z kolei cechuje się dobrą kompatybilnością z żywicą celulozową, PVC, polipropylenem (PP). Ponadto TBC ma właściwości antybakteryjne i zmniejszające palność produktów, co jeszcze bardziej rozszerza jego zastosowanie.⁴⁰

Dodatkowo TBC może zmniejszać stabilność termiczną PVC. Właściwość ta, w zależności od końcowego zastosowania tworzywa, może być niekorzystna lub wręcz przeciwnie. Przeprowadzono porównawcze badania stabilności termicznej dla TBC i nieuplastycznionego PVC. Pierwszy etap utraty masy czystego PVC (60,87%), związany z usuwaniem HCl podczas degradacji polimeru, zachodził w temperaturach 200 – 400 °C. Drugi etap degradacji (21,75% utraconej masy polimeru) zachodzący w temperaturach 400 – 600 °C, związany był z przegrupowaniem strukturalnym. W porównaniu do nieuplastycznionego PVC, stabilność termiczna TBC-PVC była niższa, a utrata masy wyniosła aż 78,71% już w temperaturach 200 – 400 °C, co wskazało na zmniejszoną stabilność termiczną uplastycznionego tworzywa.⁴⁴

Plastyfikator tri(9,10,12-oksyacetylo)oktadekanodian cykloheksanolu (A-CAE) został pomyślnie przygotowany z kwasu rycynolowego poprzez estyfikację, epoksydację i acetylację, strukturę cząsteczki przedstawiono na **Rysunku 7**.



Rysunek 7. Wzór strukturalny A-CAE⁴⁵

A-CAE użyto do przygotowania folii PVC i porównano z komercyjnymi plastyfikatorami DOTP i ATBC. Test rozciągania uplastycznionej folii wykazał, że wydłużenie przy zerwaniu folii A-CAE-50 było odpowiednio o 40,4% wyższe niż w przypadku folii ATBC-50 i o 77,3% wyższe niż folii DOTP-50. Dodatkowo przepuszczalność A-CAE-50 wynosiła do 90,5%, a T_g A-CAE-50 wyniosła 32,2 °C, co pokazuje, że polimer PVC i plastyfikator A-CAE mają dobrą zgodność.⁴⁵

4.1.2. Biodegradowalność

Biodegradowalność definiuje się jako zdolność związków chemicznych do rozkładu, pod wpływem biologicznego działania żywych organizmów.⁴⁶ Tworzywa sztuczne i ich dodatki, stanowią duże obciążenie dla naturalnego środowiska. Nierozłożone, zalegają na wysypiskach śmieci. Coraz więcej jest prac badawczych poświęconych otrzymaniu produktów, które po zakończeniu czasu eksploatacji, ulegałyby biodegradacji.⁴⁷ Biodegradowalność jest obecnie jednym z najważniejszych parametrów branych pod uwagę przy ocenie i projektowaniu substancji chemicznych. Szybkość, z jaką związki ulegają biodegradacji, jest ograniczona głównie przez ich strukturę chemiczną, rozpuszczalność w wodzie, właściwości fizykochemiczne oraz skład jakościowy i ilościowy mikroorganizmów biorących udział w procesie rozkładu⁴⁸.

Biodegradacja syntetycznych olejów estrowych jest głównie procesem tlenowym. Beztlenowa degradacja takich estrów przebiega w bardzo wolnym tempie, ale może odgrywać znaczącą rolę w glebie, w której napowietrzenie jest ograniczone. Biodegradacja olejów estrowych jest utrudniona przez obecność w ich cząsteczkach podstawników alifatycznych, struktur cyklicznych czy też pierścieni aromatycznych. Tłuszcze zwierzęce i roślinne, a następnie estry liniowych kwasów monokarboksylowych i estry kwasów dikarboksylowych, są najłatwiej biodegradowalne. Ze względu na swój skład chemiczny, estry mogą ulegać hydrolizie i utlenianiu do kwasu tłuszczowego i alkoholu. Produktami końcowymi tych procesów są dwutlenek węgla i woda. Syntetyczne ftalany są znacznie bardziej odporne na działanie drobnoustrojów. Obecność podstawników alifatycznych, powoduje powstawanie metabolitów odpornych na biodegradację. Związki zawierające czwartorzędowy atom węgla są najbardziej odporne na biodegradację. Podobne obserwacje poczyniono zarówno dla olejów mineralnych, jak i syntetycznych pochodzących z węglowodorów. W tym przypadku biodegradowalność gwałtownie spada wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej związku.²⁵

Procesy biopochodne, bardziej przyjazne dla środowiska niż tradycyjne procesy petrochemiczne, powinny zużywać mniej energii, generować mniej odpadów i zmniejszać zależność od ropy naftowej. Biodegradowalne ekoplastyfikatory, o właściwościach fizykochemicznych podobnych lub lepszych niż konwencjonalne „ftalany”, stanowią pożądaną alternatywę, jeśli mogą być ekonomicznie konkurencyjne. Te związki można przygotować z różnych kwasów karboksylowych. Dodatkowo krótkołańcuchowe alkohole, w tym etanol

i butanol, można także wytwarzać poprzez procesy fermentacji biomasy. Dłuższe łańcuchy alkoholi, takie jak 1-oktanol, można przygotować przy użyciu bakterii jelitowych, *E. coli* i soli potasowych. Natomiast wyższy koszt produkcji takich biokwasów karboksylowych lub bioalkoholi, przy stosowaniu biokatalizatorów, stanowi nadal przeszkodę do osiągnięcia wielkotonażowej produkcji.²⁸

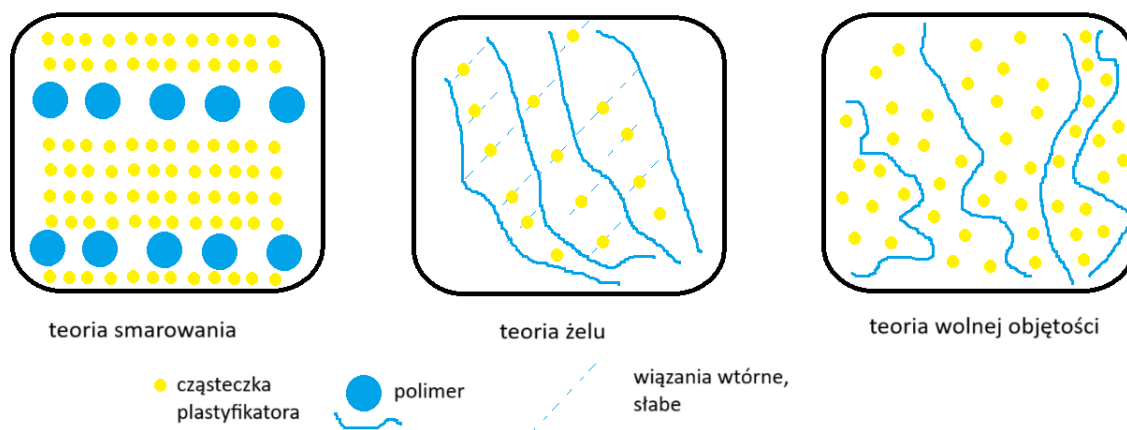
4.2. Plastyfikacja

Plastyfikacja jest to wkomponowanie do struktury polimeru cząsteczek innej substancji i tym samym osłabienie oddziaływań polimer-polimer. Niewielki rozmiar cząsteczek plastyfikatora pozwala im, zajmować przestrzeń międzycząsteczkową pomiędzy łańcuchami polimerów. W ten sposób zmienia się trójwymiarowa organizacja molekularna polimeru, zmniejszając energię potrzebną do ruchu molekularnego; mogą tworzyć się także wiązania wodorowe między łańcuchami polimeru. W konsekwencji wzrasta wolna przestrzeń i stąd obserwuje się większą ruchliwość makrocząsteczek.¹ Trzeciorzędowa struktura polimeru jest zmodyfikowana na bardziej porowatą, elastyczną i o mniej spójnej strukturze. Plastyfikatory zmiękczej i spęczniają polimer. Proces plastyfikacji powoduje zmniejszenie wartości modułu Younga, tzw. modułu sprężystości podłużnej.²⁰ Uplastyczniony polimer odkształca się przy niższej sile rozciągającej, w porównaniu do samego tworzywa bez plastyfikatora, a więc wzrasta możliwość wydłużenia materiału. Oddziaływanie polimer-plastyfikator wpływa na temperaturę zeszklenia polimerów. Temperatura zeszklenia (ang. glass transition) (T_g) to temperatura, w której twardy, szklisty polimer przekształca się w materiał „gumowy”. Dodanie plastyfikatorów obniża temperaturę zeszklenia tworzywa polimerowego.²⁴ Temperatura zeszklenia sztywnego PVC wynosi 70-100°C. Temperatura zeszklenia uplastycznionego materiału waha się od -50°C do 80°C, w zależności od rodzaju i ilości zastosowanego plastyfikatora. A zatem, stopień plastyczności polimerów jest w dużej mierze zależny od struktury chemicznej plastyfikatora, składu chemicznego, masy cząsteczkowej i obecnych grup funkcyjnych. Zmiana typu plastyfikatora wpływa na właściwości końcowego produktu. Wybór odpowiedniego plastyfikatora zwykle opiera się na: kompatybilności między komponentami, wymaganej ilości plastyfikatora, charakterystyce przetwarzania, właściwościach termicznych, elektrycznych, mechanicznych,

trwałości, odporności na wodę, chemikalia i promieniowanie słoneczne, toksyczności, kosztach i in.¹

Zaproponowano trzy teorie plastyfikacji (**Rysunek 8.**), w celu wyjaśnienia mechanizmów procesu uplastyczniania materiału:

- teoria smarowania zakłada, że plastyfikatory działają jak wewnętrzne środki smarne, redukując siły tarcia międzycząsteczkowego poprzez wnikanie pomiędzy warstwy polimeru;
- teoria żelu zakłada, że sztywność polimeru pochodzi z jego trójwymiarowej struktury, a plastyfikatory działają poprzez ograniczenie oddziaływań międzyłańcuchowych polimer-polimer;
- teoria wolnej objętości zakłada, że plastyfikacja jest sposobem zwiększania objętości swobodnej w tworzywie, ułatwiając ruchy łańcuchów polimeru. Objętość swobodna rozumiana jest jako wolna przestrzeń, występująca pomiędzy cząsteczkami i atomami, w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia. Mobilność łańcuchów zależy od temperatury materiału i rośnie wraz z jej wzrostem, powodując elastyczność materiału.^{24,49,50}



Rysunek 8. Graficzne przedstawienie teorii plastyfikacji: teoria smarowania, teoria żelu, teoria wolnej objętości

W zależności od temperatury i objętości swobodnej materiału, szklista materia staje się „gumowata” lub płynna (oczywiście zwiększając objętość właściwą). Gdy temperatura

przekracza T_g , cząsteczki mają wystarczająco dużo energii, aby się poruszać, zginać lub obracać. Ruch Browna cząsteczek lub segmentów cząsteczek, powoduje większą ilość wolnej objętości (objętość skrętna lub wolna od dziur). Wolna objętość pochodzi z trzech głównych źródeł: ruch końców łańcucha, ruch łańcuchów bocznych, ruch łańcucha głównego. Wolną objętość układu polimeru można zwiększyć przez:

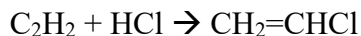
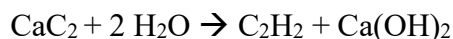
- zwiększenie liczby grup końcowych (obniżenie masy cząsteczkowej);
- zwiększenie liczby lub długości łańcuchów bocznych (plastyfikacja wewnętrzna);
- włączenie segmentów o niskim przyciąganiu międzycząsteczkowym (plastyfikacja wewnętrzna);
- włączenie kompatybilnego związku o niższej masie cząsteczkowej, który działa tak, jakby wykonywał wszystkie powyższe czynności (plastyfikacja zewnętrzna);
- podniesienie temperatury.^{24,50}

Większość produktów z tworzyw sztucznych jest przygotowywana za pomocą tak zwanych technik „mieszania na gorąco”. Składniki są łączone pod wpływem ciepła i sił ścinających, co powoduje powstanie stanu stopionego tworzywa sztucznego, które jest kształtowane w pożądaną formę, schładzane i pozwala na rozwinięcie ostatecznych właściwości fizykochemicznych. Mieszanie na gorąco obejmuje kalandrowanie, wytłaczanie i formowanie wtryskowe. Łatwość lub trudność przetwarzania tworzyw sztucznych, może być znacząco zależna od rodzaju i stężenia plastyfikatora, a także zastosowanych innych dodatków formujących. Dodatki nie tylko modyfikują właściwości fizyczne polimerów, ale mogą również poprawiać charakterystykę przetwarzania. Plastyfikatory można również uznać za dodatek do przetwarzania. Plastyfikatory mogą wpływać na przetwarzanie poprzez łatwiejsze włączanie i rozpraszanie wypełniacza, niższe temperatury przetwarzania i lepsze właściwości przepływu.^{1,24,50}

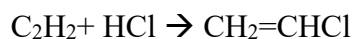
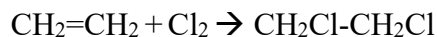
4.3. Poli(chlorek winylu) (PVC)

PVC jest jednym z najważniejszych polimerów. Monomer chlorek winylu (VCM) został po raz pierwszy opisany przez Justusa von Liebiga i jego ucznia Henri Victora Regnaulta w 1835 r. Proces acetylenowy wykorzystywany był do produkcji VCM do lat 60 XX w. W tej technologii monomer VCM syntezowano z acetylenem i HCl w reakcji w fazie gazowej

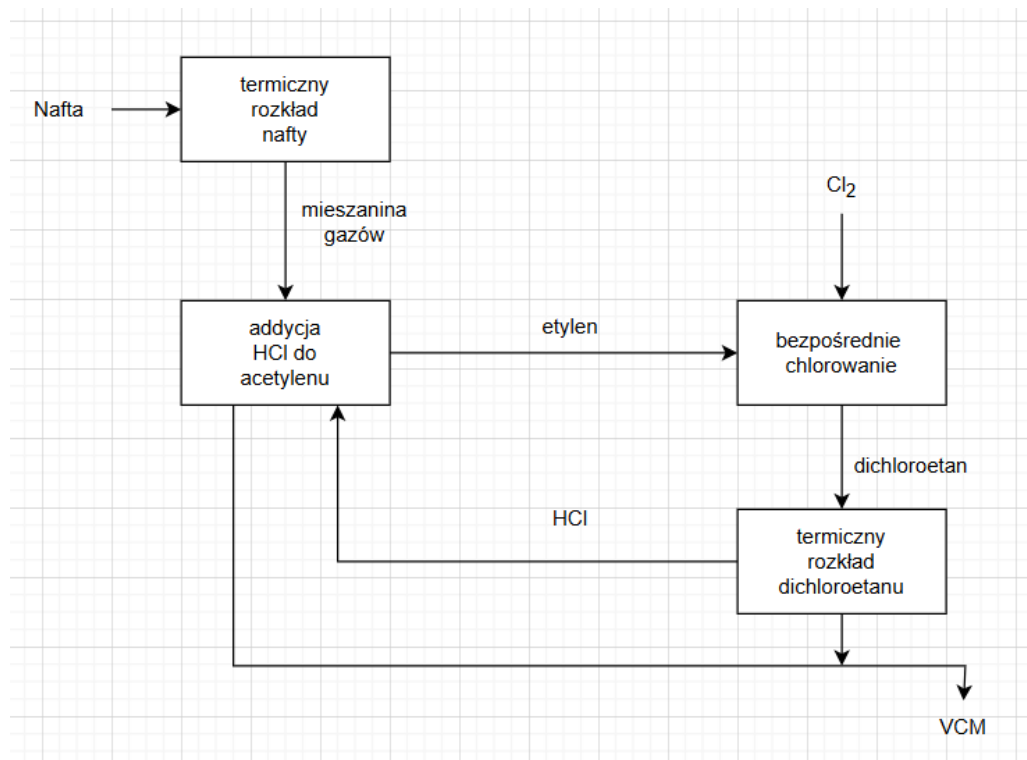
z użyciem chlorku rtęci(II) jako katalizatora, w temperaturze około 150 °C, według poniższych reakcji. Acetylen wytwarzano z węgla wapnia:



Otrzymywanie VCM z etylenu i acetyleny, przebiegało przez etap pośredni syntezy dichloroetanu. Rozkład termiczny dichloroetanu prowadził do produkcji VCM i HCl.



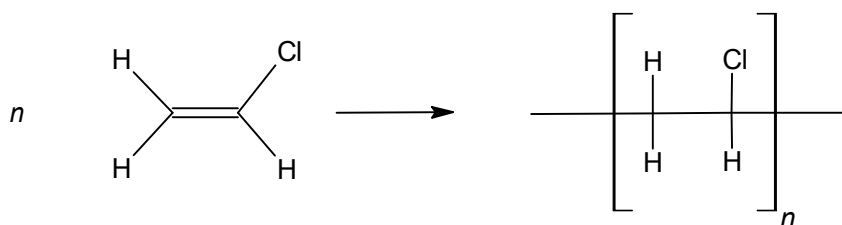
Proces w fazie gazowej opracowany w latach 60 XX w. w firmie Kureha Chemical w Japonii, przedstawiono na **Rysunku 9**. Etylen i acetylen były bezpośrednio wytwarzane przez wysokotemperaturowy rozkład nafty w temperaturze 2000 °C. Mieszaninę gazową etylenu i acetyleny poddawano reakcji z HCl. Powyższe technologie zaniechano pod koniec lat 70. XX w., ponieważ opracowano tańszy proces oksychlorowania.



Rysunek 9. Historyczny proces otrzymywania VCM w fazie gazowej

Na początku lat 60. XX wieku proces oksychlorowania w celu otrzymywania VCM, został opracowany przez Dow Chemical, Stauffer i Goodrich w USA. W Japonii proces oksychlorowania rozpoczął Tosoh w 1966 roku. Ogólną reakcję oksychlorowania, na którą składają się kilkietapowe procesy można przedstawić w reakcji: $2 \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{H}_2\text{O}$. Na opracowaną technologię składają się następujące etapy: bezpośrednie chlorowanie, oczyszczanie dichloroetanu, oksychlorowanie (etylen, HCl i tlen reagują w fazie gazowej na aktywnym tlenku glinu, katalizatorem jest chlorek miedzi(II)), rozkład termiczny oczyszczonego dichloroetanu (warunki rozkładu wynoszą 15 – 40 bar dla procesu wysokociśnieniowego lub 7 – 10 bar dla procesu średniociśnieniowego; temperatura rozkładu wynosi 500 – 550 °C, a wydajność 50 – 60%), odzysk HCl. W ostatnich latach natomiast rozwijana jest technologia bezpośredniego procesu etanowego, w której uzyskano stopień konwersji tlenu 99% i etanu do VCM 90%.⁵¹

W 1872 r. niemiecki chemik Eugen Baumann zsyntezował PVC z VCM (**Rysunek 10.**). Amerykański chemik Waldo Semon w 1926r. uplastycznił PVC. Wszystkie te odkrycia wraz z rozwojem w 1930 r. dodatków stabilizujących PVC, które umożliwiły przetwarzanie polimeru, doprowadziły do komercyjnej produkcji PVC. PVC wytworzono w 1930 r. metodą polimeryzacji emulsyjnej, a w 1934 r. metodą polimeryzacji suspensyjnej. Światowa zdolność produkcyjna PVC wzrosła do 2 milionów ton rocznie w 1960 r. i do ponad 30 milionów ton rocznie w 2003 r.,⁵² natomiast w 2018 r. globalna roczna produkcja osiągnęła wartość 43 milionów ton i do teraz utrzymuje ten sam poziom.⁵³ Około 85-90% wszystkich produkowanych na świecie plastyfikatorów jest używanych do wytwarzania plastycznego PVC.^{13,54,55} Według plasticseurope.org w 2019 r. globalna produkcja tworzyw sztucznych wyniosła 368 milionów ton i była o 9 milionów ton wyższa niż w 2018 r. Ponad dziesięć procent tej liczby przypisano PVC, co czyni go czwartym najpopularniejszym tworzywem sztucznym na świecie.⁵⁶



Rysunek 10. Polimeryzacja PVC z monomeru VCM

Tworzywo PVC w zależności od właściwości można podzielić na: PVC twardy (PVC-U) i PVC miękki (PVC-P, z zawartością plastyfikatorów), a ze względu na technikę produkcji na: PVC suspensyjny (PVC-S), PVC emulsyjny (PVC-E), polimeryzujący w masie (PVC-M). Proces suspensyjny uważany jest za najważniejszy, ponieważ jego udział w światowej produkcji wynosi 80%.⁵¹ W procesie polimeryzacji suspensyjnej, cząsteczki VCM są rozpraszane w postaci kropelek w wodzie, w odpowiednio zaprojektowanym zbiorniku ciśnieniowym i polimeryzowane za pomocą inicjatorów wolnorodnikowych, gdzie aż 80 – 90% cząsteczek VCM przekształca się w PVC. Pozostała ilość VCM jest usuwana z zawiesiny PVC w wodzie w procesie zwanym „strippingiem”. W typowej polimeryzacji suspensyjnej znaną ilość wody, wprowadza się do zbiornika ciśnieniowego (autoklawu), a następnie dodaje się inne składniki polimeryzacji, takie jak inicjator, bufory i koloid ochronny. Następnie autoklaw jest uszczelniany. Dozuje się VCM w odpowiedniej ilości. Autoklaw jest podgrzewany do temperatury polimeryzacji za pomocą mieszaniny pary wodnej i wody w płaszczu autoklawu. Gdy autoklaw osiągnie zadaną temperaturę, rozpoczyna się polimeryzacja z wydzielaniem ciepła (-1540 kJ/kg). Ciepło jest odprowadzane przez chłodzenie wody w płaszczu autoklawu. Ciśnienie w autoklawie jest stałe na poziomie ciśnienia autogenicznego VCM dla temperatury polimeryzacji w zakresie od 6,3 bar przy 40 °C do 15 bar przy 80 °C. Następnie ciśnienie zaczyna spadać, ponieważ równowagowa prężność par fazy PVC/VCM spada wraz ze wzrostem zawartości PVC. Przy ciśnieniu poniżej ciśnienia autogenicznego polimeryzacja zostaje zakończona, zazwyczaj poprzez odprowadzenie nadmiaru VCM. Ponieważ szybkość polimeryzacji spada przy wysokiej konwersji, zazwyczaj nie jest ekonomiczne zwiększanie stopnia polimeryzacji powyżej 90%, a niższe stopnie konwersji są pożądane ze względu na jakość polimeru.⁵⁷

Suspensyjny PVC jest proszkiem o wielkości ziaren około 100 – 150 µm i może wchłonać dużą ilość ciekłego plastifikatora, a mimo to pozostać sypkim. W wysokoobrotowych mieszalnikach otrzymuje się suche, proszkowe mieszanki PVC typu „dry blend”.⁵⁸ Następnie PVC poddaje się procesowi żelowania (np. w wytłaczarkach lub wtryskarkach PVC), który polega na ogrzewaniu go do pewnej temperatury (powyżej T_g PVC), w której materiał zmienia swoją strukturę z krystalicznej na amorficzną, tworząc substancję przypominającą żel. W tym stanie PVC jest miękki i plastyczny, przez co może być formowany lub kształtowany w różne produkty. Po procesie żelowania materiał PVC jest dalej przetwarzany przez stapianie. Proces stapiania polega na dalszym ogrzewaniu (zwykle w temperaturach znacznie powyżej 150°C) w wyniku czego cząstki PVC i plastifikator topią

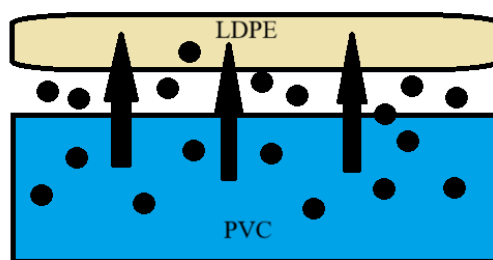
się razem, tworząc jednorodny materiał. W miarę schładzania PVC, jego struktura krystaliczna powraca, nadając mu stabilność i wytrzymałość. Istotna jest odpowiednia temperatura, przy której następuje topienie. Musi ona bowiem być wystarczająco wysoka, aby umożliwić płynięcie PVC i dostosować się do kształtu formy, ale nie zbyt wysoka, aby spowodować degradację czy niepożądane reakcje wewnątrz polimeru.²⁶

Paleta produktów z PVC rozciąga się od sztywnych do bardzo elastycznych oraz od nietrwałych przedmiotów, takich jak opakowania, do produktów o okresie użytkowania mierzonym w dziesięcioleciach lub dłużej.⁵² PVC wykazuje twardą i kruchą naturę, poprzez dipolową budowę każdego wiązania C-Cl oraz silniejszymi interakcjami pomiędzy łańcuchami PVC, co z kolei utrudnia mobilność łańcuchów.¹² Szeroki zakres właściwości fizycznych i mechanicznych jest mu nadawany przez stosowanie dodatków, z których głównymi są plastyfikatory.³ Właściwości elastycznych produktów z PVC znacząco zmieniają się wraz z dodaniem plastyfikatorów. Są to: obniżenie T_g i wytrzymałości na rozciąganie, podczas gdy wydłużenie wzrasta, co powoduje, że PVC zmienia się z twardego i kruchego na plastyczny, co znacznie rozszerza jego zastosowanie.^{59,60} Ze względu na swoją wszechstronność jako termoplastyczny polimer, materiał ten znajduje się obecnie w szerokiej gamie produktów wykorzystywanych w życiu codziennym.¹² Najważniejsze przedmioty wytwarzane z PVC to: kable elektryczne i izolacje przewodów, artykuły medyczne, materiały opakowaniowe, rury, materiały budowlane różnego rodzaju, np. kształtki, ramy okienne, membrany dachowe, panele, gumolity, tapicerka, okładziny ścienne, laminaty, zabawki dla dzieci, przynęty wędkarskie, odzież, banery reklamowe i wiele innych.

4.4. Migracja plastyfikatorów

Migracja plastyfikatorów jest to proces, w którym plastyfikator przenika z produktu, w którym jest zawarty, do innych materiałów lub środowiska. Migracja plastyfikatora z tworzywa PVC może przebiegać przez trzy różne mechanizmy: ulatnianie, wydzielanie się lub ekstrakcję, w zależności od środowiska otaczającego tworzywo. Ulatnianie odnosi się do dyfuzji plastyfikatora ze środka powłoki PVC na powierzchnię, a następnie odparowania do środowiska w warunkach podwyższonej temperatury. Może to być ciągły proces, który ostatecznie prowadzi do kruchości powłoki, a także problemów środowiskowych i zdrowotnych, jeśli materiały syntetyczne PVC są używane w zamkniętej przestrzeni.

Gdy takie uplastycznione tworzywa są stosowane w przedmiotach medycznych, opakowaniach żywności lub zabawkach, wchodzą one w kontakt z płynami biologicznymi lub żywnością. Te dość agresywne środowiska przyspieszają uwalnianie dodatków o niskiej masie cząsteczkowej z materiału.⁶¹ Plastyfikatory mogą również wydzielać się do innych materiałów, które mają fizyczny kontakt z powłoką PVC. Wydzielanie jest ułatwione w wyższej temperaturze, ale można je zahamować, wybierając odpowiednie plastyfikatory lub mieszanki plastyfikatorów. Ponadto, gdy materiały syntetyczne PVC zostaną zanurzone lub spryskane olejem, wodą lub rozpuszczalnikami organicznymi, ekstrakcja plastyfikatorów następuje, gdy ciecze rozcieńczają plastyfikator w matrycy PVC. Ekstrakcja zwykle odbywa się w połączeniu z pęcznieniem PVC. Pęcznienie ułatwia ruch dodatków znajdujących się wewnątrz materiału, a tym samym ich dalszą dyfuzję do cieczy.⁶² Na **Rysunku 11.** zobrazowano migrację plastyfikatora z polimeru do innego materiału.

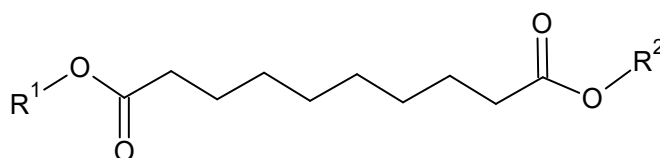


Rysunek 11. Schematyczne przedstawienie migracji plastyfikatora z polimeru do innego materiału

Migracja plastyfikatora na powierzchnię przebiega w trzech etapach: plastyfikator dyfunduje od wewnątrz na powierzchnię; plastyfikator znajduje się na powierzchni; następnie plastyfikator absorbuje przez powierzchnię do zewnętrznego ośrodka. Dlatego ogólnie migrację plastyfikatora można zahamować na trzy następujące sposoby: stosując plastyfikatory o wyższej masie cząsteczkowej i stopniu hiperrozgałęzienia, zwiększając interakcję między plastyfikatorem a matrycą PVC, modyfikując lub pokrywając powierzchnię miękkiego PVC metodami fizycznymi lub chemicznymi w celu ograniczenia migracji plastyfikatora.⁶⁰

4.5. Estry kwasu sebacynowego

Diestry kwasu sebacynowego znajdują różne zastosowania jako plastyfikatory, rozpuszczalniki i środki smarne.⁶³ Na **Rysunku 12.** przedstawiono wzór ogólny diestrów kwasu sebacynowego.

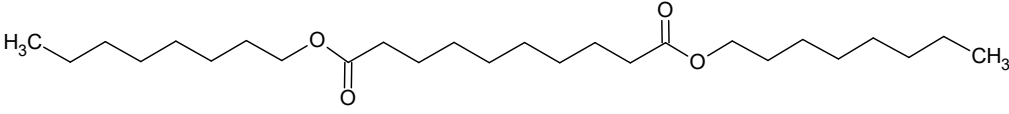
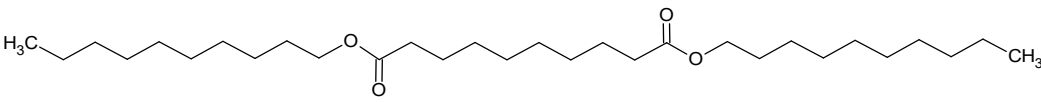
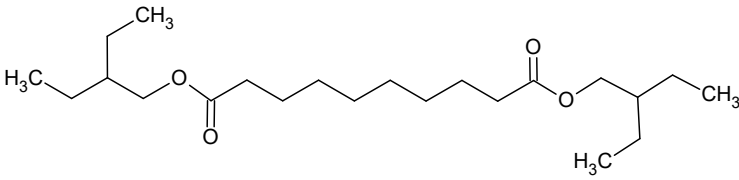
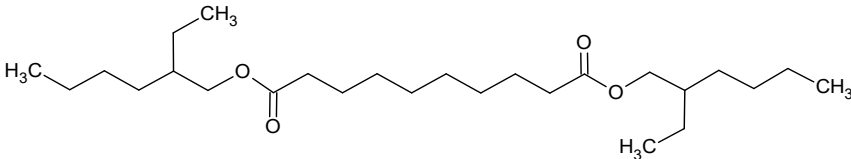
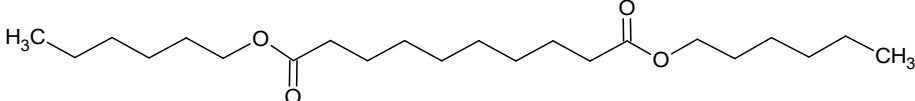


Rysunek 12. Wzór ogólny diestrów kwasu sebacynowego

Już w 1945 r. opisano plastyfikatory pochodzące z kwasu sebacynowego. Niestety na przestrzeni lat zostały nieco zapomniane. Wykazano wtedy dobrą zgodność z PVC, kopolimerem chlorku winylu i octanu winylu, kopolimerem butadienu i akrylonitrylu Buna N (typu odpornego na olej) i nitrocelulozą. W połączeniu z typowymi formulacjami plastyfikatory sebacynowe wykazują wyjątkowe właściwości: trwałość, stabilność cieplna, odporność na olej i benzynę, niepalność, odporność na wodę i brak migracji do sąsiednich tworzyw sztucznych, dobrą wydajność plastyfikacji i dobre właściwości niskotemperaturowe.^{64,65} Literatura dotycząca estrów kwasu sebacynowego nie jest zbyt obszerna. Poniżej przytoczono kilka przykładów estrów kwasu sebacynowego, dotyczących syntezy i ich zastosowań użytkowych.

Estry kwasu sebacynowego⁶⁶ zsyntetyzowano konwencjonalną metodą estyfikacji, przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora: sebacynian dioktylu (DOS), sebacynian didecyłu (DDS), sebacynian di(2-etylobutyłu) D2EBS, sebacynian di(2-etyloheksyłu) D2EHS, sebacynianu diheksyłu (DHS). W **Tabeli 3.** przedstawiono wzory strukturalne opisanych estrów.

Tabela 3. Wybrane estry kwasu sebacynowego

DOS	
DDS	
D2EBS	
D2EHS	
DHS	

Otrzymane diestry przetestowano pod kątem przydatności jako środek smarny. Wyniki wykazały, że lepkość, temperatura zapłonu i stabilność oksydacyjna były zależne od rodzaju i rozgałęzienia stosowanego alkoholu. D2EBS i D2EHS wykazały bardzo niską temperaturę płynięcia odpowiednio przy -44°C i -60°C , podczas gdy estry o tej samej liczbie atomów węgla DHS i DOS wykazały wysoką temperaturę płynięcia odpowiednio przy 8°C i 15°C . Różnice te wynikały z obecności rozgałęzień. DOS wykazał najwyższą stabilność oksydacyjną rzędu 290°C .⁶⁶ Estry kwasu sebacynowego wykazały bardzo dobre właściwości smarne (np. wysoką temperaturę zapłonu i wysoki wskaźnik lepkości. Wskaźnik lepkości wyrażany jest jako liczba bezwymiarowa, typowe wartości dla olejów mineralnych mieszczą się w przedziale 95-100,

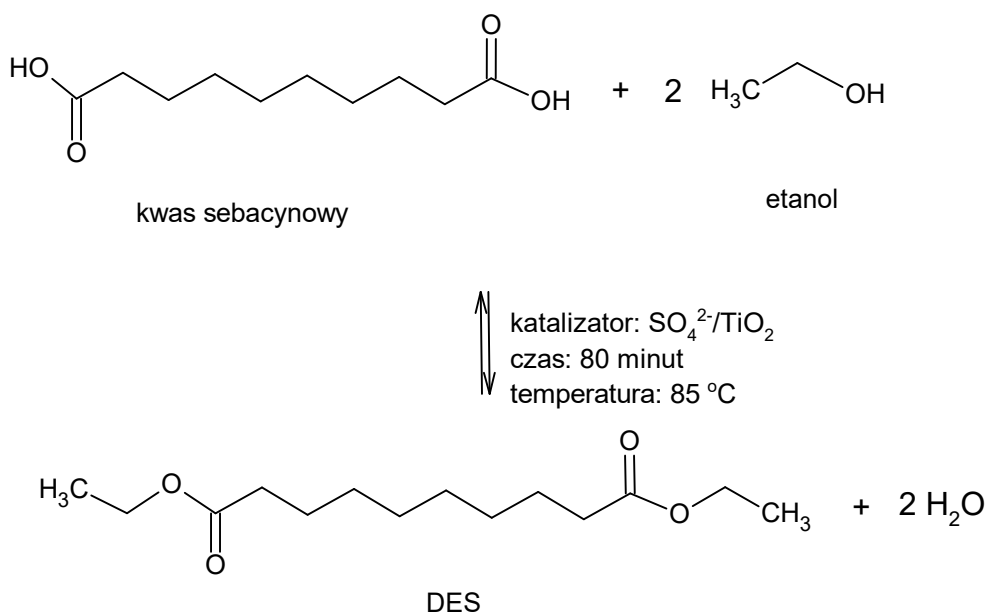
a dla olejów syntetycznych mogą wynosić nawet 130-180. Wszystkie otrzymane estry kwasu sebacynowego miały wskaźnik lepkości > 160 , a więc bardzo wysoki. W **Tabeli 4.** przedstawiono charakterystykę diestrów kwasu sebacynowego pod kątem użyteczności jako środki smarne.

Tabela 4. Charakterystyka diestrów kwasu sebacynowego pod kątem użyteczności jako środki smarne

diester	lepkość kinematyczna przy 40 [°C] [cSt]	lepkość kinematyczna przy 100 [°C] [cSt]	wskaźnik lepkości (Viscosity Index)	temperatura krzepnięcia [°C]	temperatura zapłonu [°C]	stabilność oksydacyjna [°C]
DOS	10,55±0,40	4,5±0,1	262±6	15±2	205±5	290±2
D2EBS	11,34±0,18	3,3±0,1	172±16	-44±2	175±5	208±2
D2EHS	11,71±0,46	4,9±0,1	243±3	-60±2	190±5	179±1
DHS	10,49±0,36	3,4±0,1	205±20	8±2	185±5	213±1

Przedstawiono ⁶⁷ zastosowanie uplastycznionego PVC jako potencjalnego materiału powłoki przeciwporostowej. Wykorzystanymi plastyfikatorami były estry kwasu sebacynowego i bursztynowego: bursztynian dietylu (DES_n), sebacynian di-(2-etyloheksylu) D2EHS, sebacynian dibutyłu (DBS) i sebacynian dietylu (DES). Ustalono, że plastyfikatory o zwiększonych rozgałęzieniach alkilowych, DES_n i D2EHS wykazały najwyższy stopień zapobiegania kolonizacji i przyłączaniu się mikroorganizmów, tym samym znacząco redukując początkowe tworzenie się biofilmów, nawet o 65% w porównaniu z nieplastyfikowanym PVC.

D2EHS zsyntezowano przy użyciu stałego katalizatora SO₄²⁻/TiO₂. W optymalnych warunkach osiągnięto wydajność 98,5%. Natomiast wyższe wydajności uzyskano przy użyciu stałego superkwasowego katalizatora SO₄²⁻/TiO₂-Al₂O₃.¹⁷ DES otrzymano z wydajnością 80,6 % z SA estryfikowanego alkoholem etylowym, z zastosowaniem stałego katalizatora SO₄²⁻/TiO₂, który wykazał silne działanie katalityczne.⁶⁸ Na **Rysunku 13.** przedstawiono schemat reakcji otrzymywania DES.



Rysunek 13. Schemat reakcji otrzymywania DES

4.5.1. Sebacynian di-*n*-butylu

DBS jest oleistą cieczą, bez koloru i zapachu. Na **Rysunku 14.** przedstawiono wzór strukturalny cząsteczki DBS, a w **Tabeli 5.** zestawiono najważniejsze wartości fizykochemiczne. DBS to substancja chemiczna o wielkotonażowej produkcji, zarówno w USA, jak i w Europie. Produkcja oraz import w USA, wynosiły od 250 do 500 ton rocznie w 2015 r. DBS jest produkowany i/lub importowany do Europejskiego Obszaru Gospodarczego w tempie 100 - 1000 ton rocznie.⁶⁹ Schemat otrzymywania DBS metodą tradycyjną przedstawiono na **Rysunku 15.**

DBS jest częścią listy „bezpieczniejszych substancji chemicznych” programu Safer Choice amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) dla klas funkcjonalnych środków zmiękcających, środków do pielęgnacji skóry i rozpuszczalników. DBS może być stosowany w zabawkach, tuszach i tonerach, produktach barwiących, artykułach fotograficznych i filmach, perfumach i kosmetykach, farbach, olejach silnikowych, produktach do mycia i czyszczenia, środkach ochrony roślin, środkach smarnych i smarach, klejach i uszczelniających, pastach i woskach, otoczkach leków i jako substancja pomocnicza w formulacjach leków, bezpośrednich dodatkach do żywności jako syntetyczna substancja aromatyzująca i składnik smakowy w napojach bezalkoholowych, lodach, słodyczach,

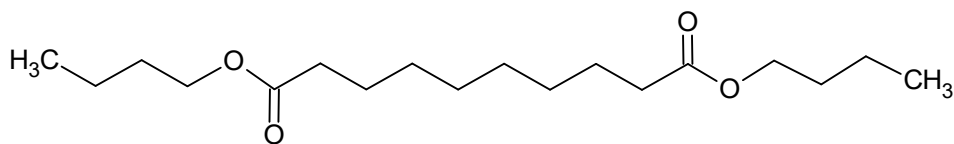


Tabela 5. Zestawienie najważniejszych wartości fizykochemicznych substancji DBS

parametr	wartość
skrót nazwy	DBS
wzór cząsteczkowy	C ₁₈ H ₃₄ O ₄
Nr CAS	109-43-3
masa molowa	314.463 g/mol
temperatura topnienia	-10°C
temperatura wrzenia	344,5°C
rozpuszczalność w wodzie	40 mg/dm ³ w 20 °C
gęstość	0.941 g/cm ³

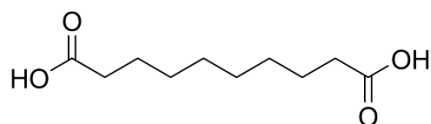


Właściwości termomechaniczne nietoksycznych plastyfikatorów PVC, przewidywane za pomocą symulacji dynamiki molekularnej, wskazują, że DBS ma właściwości porównywalne z DEHP, za wyjątkiem toksyczności.⁷² DBS został również wskazany jako jeden z najskuteczniejszych plastyfikatorów w rodzinie sebacynianów.¹⁸ Aby oszacować zgodność fizykochemiczną DBS i PVC, należy porównać parametry rozpuszczalności Hansena (HSP). Składowe dyspersja, polarność i siły wiązań wodorowych dla PVC w porównaniu z DBS wynoszą odpowiednio $\delta_d = 16,8 \text{ MPa}^{0,5}$, $\delta_p = 8,9 \text{ MPa}^{0,5}$ i $\delta_h = 6,1 \text{ MPa}^{0,5}$ w porównaniu z $\delta_d = 16,7 \text{ MPa}^{0,5}$, $\delta_p = 4,5 \text{ MPa}^{0,5}$ i $\delta_h = 4,1 \text{ MPa}^{0,5}$.⁷³ Ponieważ dla żadnej z wartości HSP różnica nie przekracza $5 \text{ MPa}^{0,5}$, porównanie sugeruje doskonałą rozpuszczalność DBS w matrycy PVC, co zostało potwierdzone eksperymentalnie.⁷¹

W literaturze dane dotyczące badań nad przetwarzaniem tworzyw DBS - PVC są raczej ubogie. Natomiast opisano zamianę DBP, stosowanego w przemyśle farmaceutycznym od długiego czasu jako skutecznego plastyfikatora otoczek leków na DBS, co przyniosło pozytywny efekt. DBP stosowany jako plastyfikator w otoczce polimerowej na bazie lateksu zwiększał narażenie ludzi na szkodliwe substancje. Chociaż dostępne dane dotyczące narażenia ludzi są ograniczone, Departament Zdrowia i Opieki Społecznej USA, Agencja ds. Żywności i Leków oraz Centrum Oceny i Badań Leków (CDER) ustaliły, że istnieją dowody, że narażenie na DBP z produktów farmaceutycznych stwarza ryzyko toksyczności. Zalecono unikania stosowania DBP jako plastyfikatora lub substancji pomocniczej w lekach i produktach biologicznych regulowanych przez CDER. I tak, aby wybrać odpowiedni system plastyfikatora dla przykładowego leku Eudragit® RS 30D, wybór opierał się na biokompatybilności, zgodności z polimerem, wpływie na uwalnianie leku, wpływie na właściwości mechaniczne, charakterystyce przetwarzania i koszcie systemu powlekania. Wybrano DBS, który według dostępnych danych toksykologicznych klasyfikuje się jako nietoksyczny po podaniu doustnym, a także uważany za niedrażniący w kontakcie ze skórą. Zastosowanie DBS w formulacji powłoki zapewniło podobny efekt w obniżeniu temperatury zeszklenia polimeru. Profil uwalniania leku nie został zakłócony przez tę zmianę. Badanie wykazało również, że nie ma efektu starzenia się powlekanych peletek, ponieważ polimer jest całkowicie utwardzany w trakcie cyklu produkcyjnego przed procesem kapsułkowania.²

4.5.2. Kwas sebacynowy

Kwas sebacynowy (SA) to alifatyczny dziesięciowęglowy kwas dikarboksylowy (kwas 1,10-dekanodiowy) o różnych zastosowaniach przemysłowych, w tym do produkcji plastyfikatorów, środków smarnych, kosmetyków i tworzyw sztucznych.⁷⁴ Na **Rysunku 16.** przedstawiono wzór strukturalny kwasu sebacynowego, a w **Tabeli 6.** zestawiono najważniejsze właściwości fizykochemiczne kwasu sebacynowego. SA jest ważnym prekursorem w produkcji nylonu i poliamidów, głównie PA-4,10 i PA-5,10. Ma dwa główne zastosowania: jako reagent z innymi chemikaliami w celu wytwarzania odrębnych związków chemicznych i polimerów lub bezpośrednio w produktach takich jak: inhibitory korozji w płynach do cięcia i obróbki metali, chłodziwa zapobiegające zamarzaniu i jako tłuszczowy związek chemiczny pokrywający odsłonięte części metalowe cienką warstwą, która pomaga chronić przed tlenem i korozją elektrolityczną.⁶⁶



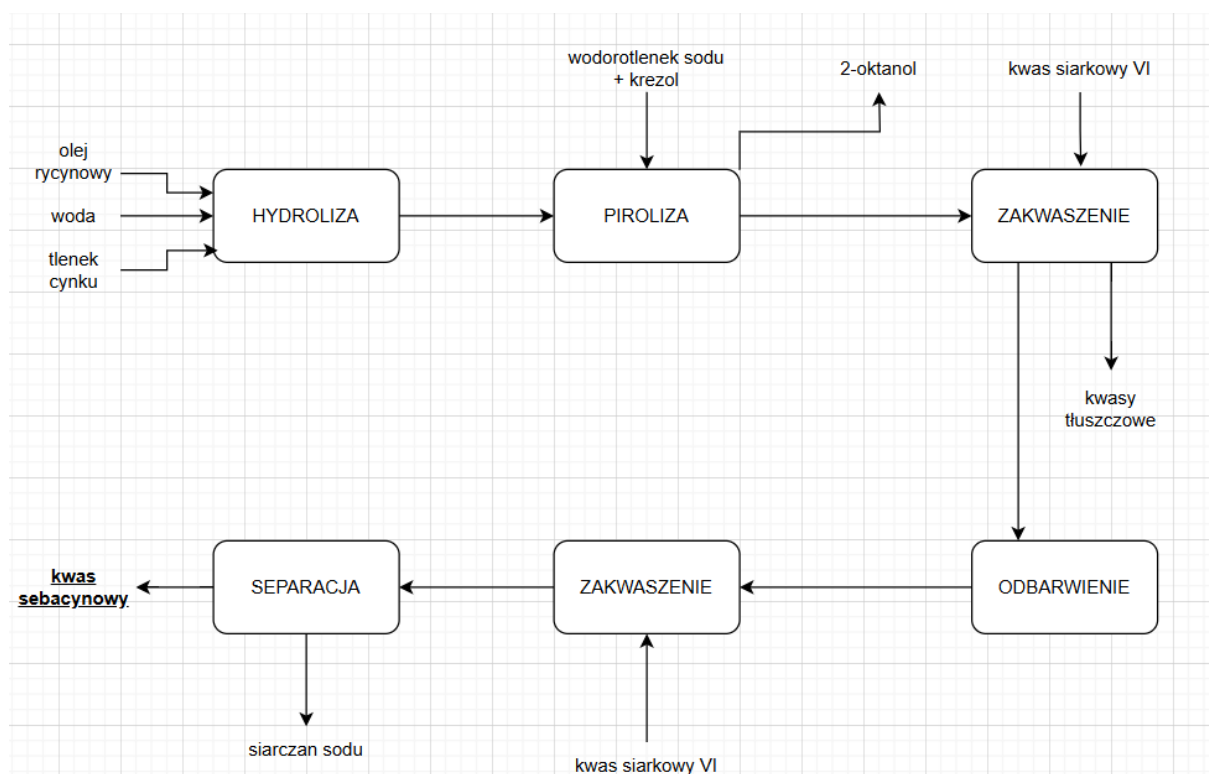
Rysunek 16. Cząsteczka kwasu sebacynowego

Tabela 6. Zestawienie najważniejszych wartości fizykochemicznych SA ^{75,76}

Właściwości/ parametry	Wartość
wygląd	biały, krystaliczny proszek lub płatki
wzór sumaryczny	C ₁₀ H ₁₈ O ₄
Nr CAS	111-20-6
masa molowa	202,25 g/mol
temperatura topnienia	131-134 °C
temperatura wrzenia	294,4 °C (przy 100 mmHg)
rozpuszczalność w wodzie	40 mg/dm ³ w 20 °C
gęstość	1,209 g/cm ³ (25 °C)
rozpuszczalność	słabo rozpuszczalny w wodzie (około 1g/dm ³ w 20 °C), dobrze rozpuszczalny w alkoholu i eterze
zapach	lekki, kwasowy

Metody produkcji kwasu sebacynowego zostały opisane już w roku 1984.⁷⁴ Na **Rysunku 17.** przedstawiono syntezę kwasu sebacynowego metodą tradycyjną. Większość światowej produkcji SA odbywa się w Chinach (ponad 20 000 ton jest eksportowanych każdego roku, co stanowi ponad 90% globalnego handlu).⁷⁷ SA jest produkowany komercyjnie przez Union Camp w Dover, Ohio i przez Hokoku Oil Company w Japonii. Stosowany proces opiera się na utlenianiu oleju rycynowego lub kwasu rycynolowego w procesie periodycznym lub ciągłym. Casda Biomaterials Co., Ltd. jest światowym liderem w produkcji SA.^{74,77} Podobnie jak w przypadku innych średniołańcuchowych kwasów dikarboksylowych (DCA), proces produkcji SA polega na metodach chemicznych, głównie obejmujących utlenianie olejów roślinnych w środowisku zasadowym w wysokiej temperaturze około 280 °C, np. oleju rycynowego, gdzie oktan-2-ol jest wytwarzany jako produkt uboczny. Proces ten zużywa znaczne ilości H₂SO₄ i uwalnia roztwory zawierające Na₂SO₄, które stanowią poważne zagrożenie dla środowiska. Produkcja chemiczna średniołańcuchowych DCA niesie za sobą kilka problemów, w szczególności stosowanie trudnych warunków produkcji i wytwarzanie produktów ubocznych. Procesy biologiczne służące produkcji DCA mogą przewyciężyć te ograniczenia, ponieważ wymagają łagodniejszych warunków.^{78,79} Zaproponowano ⁷⁷ przyjazną dla środowiska, zieloną, mikrobiologiczną drogę produkcji SA ze źródeł pochodzących z oleju roślinnego poprzez ω-oksydację. Zastosowano zmodyfikowane drożdże *Candida tropicalis*.⁷⁷

Biotransformacja estrów metylowych kwasów tłuszczowych do kwasów dikarboksylowych przyciągnęła wiele uwagi w ostatnich latach, jednak doniesień o produkcji kwasu sebacynowego przy użyciu takiej biotransformacji jest niewiele. Toksyczność kwasu dekanowego jest głównym wyzwaniem tego procesu. Zbadano wpływ produktów pośrednich na proces biotransformacji. Obecność kwasu dekanowego, nawet w niskim stężeniu (0,2 g/l), hamowała transformację kwasu 10-hydroksydekanowego do kwasu sebacynowego. Zaobserwowano około 24 - 32% redukcję utleniania kwasu dekanowego w obecności 0,5 - 1,5 g/l kwasu 10-hydroksydekanowego. Poprawa tej reakcji powinna być ważnym celem dla dalszego rozwoju produkcji kwasu sebacynowego przy użyciu metod biologicznych.⁷⁹

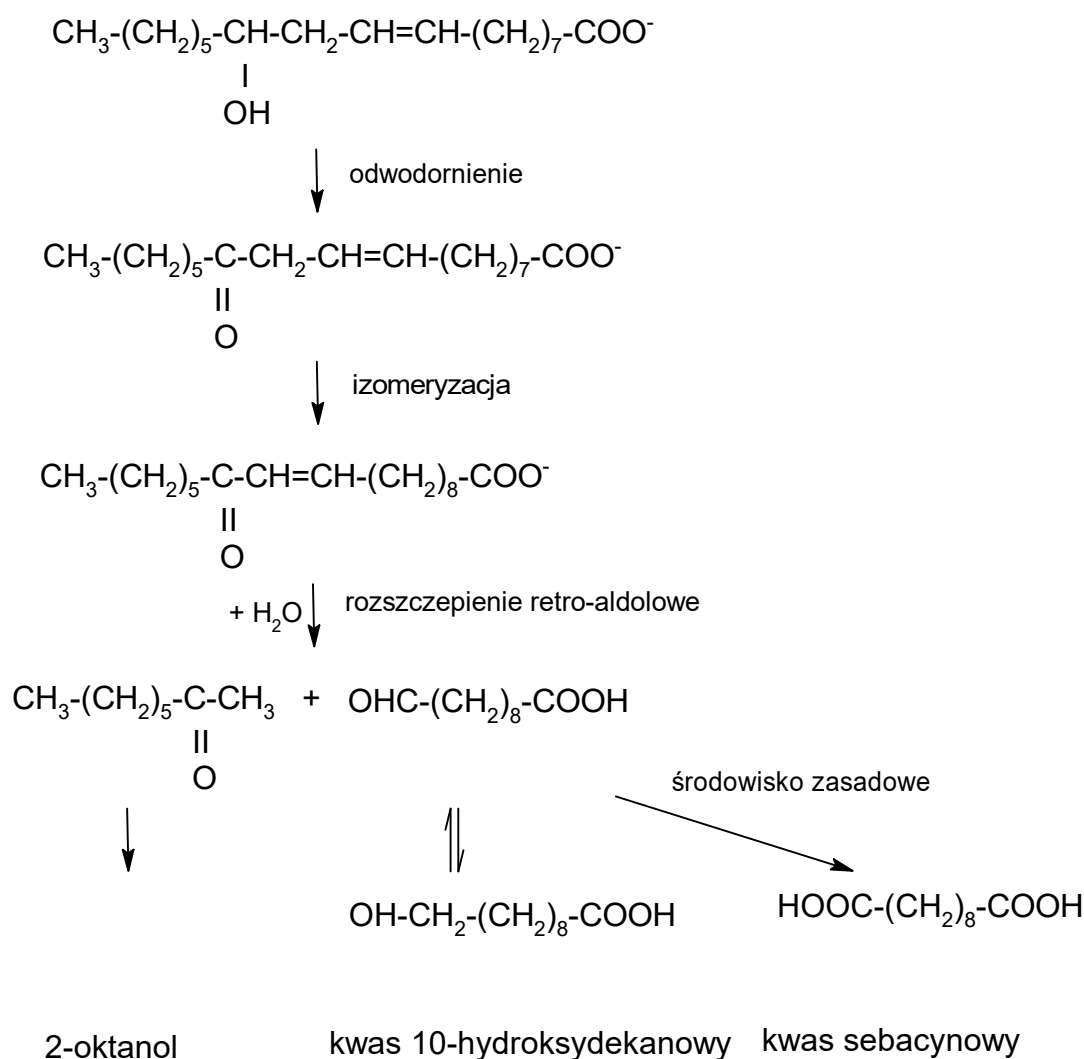


Rysunek 17. Schemat blokowy produkcji SA tradycyjną metodą przemysłową²²

Aby wyeliminować problemy wyżej opisanych syntez, zaproponowano metodę elektrodializy membranowej bipolarnej (BMED). Membrana bipolarna to kompozytowa membrana składająca się z warstwy kationowymiennej, warstwy anionowymiennej i może rozszczepiać wodę na H^+ i OH^- pod odwrotną polaryzacją w polu prądu stałego. BMED to technika integrująca membranę bipolarną z elektrodializą i może zakwaszać/alkalizować sole. Do tej pory BMED był szeroko stosowany lub badany pod kątem zastosowań w syntezach chemicznych, przetwórstwie żywności i ochronie środowiska.⁸⁰ Aby wyprodukować kwas sebacynowy w sposób przyjazny dla środowiska, zaproponowano dwufazową bipolarną elektrodializę membranową (TPBMED) w celu przekształcenia sebacynianu sodu w kwas sebacynowy w mieszaninach etanolu i wody. Wyniki wskazały, że konfiguracja BP-C (BP, membrana bipolarna; C, membrana kationowymienna) była lepsza niż inne konfiguracje: BP-A (A, membrana anionowymienna), BPA-C i BP-A-A. W stosie TPBMED konfiguracji BP-C sebacynian sodu można było całkowicie przekształcić w kwas sebacynowy przy wydajności prądowej 94% i zużyciu energii 2,2 kWh/kg. Niemniej jednak, aby jednocześnie rozpuścić sól sodową kwasu sebacynowego i kwas sebacynowy, zawartość etanolu w mieszaninie kontrolowano na poziomie 60% obj./obj., a maksymalne stężenie

wytworzonego kwasu sebacynowego wynosiło zaledwie 0,13 mol/dm³ ze względu na ograniczenie rozpuszczalności.⁸⁰

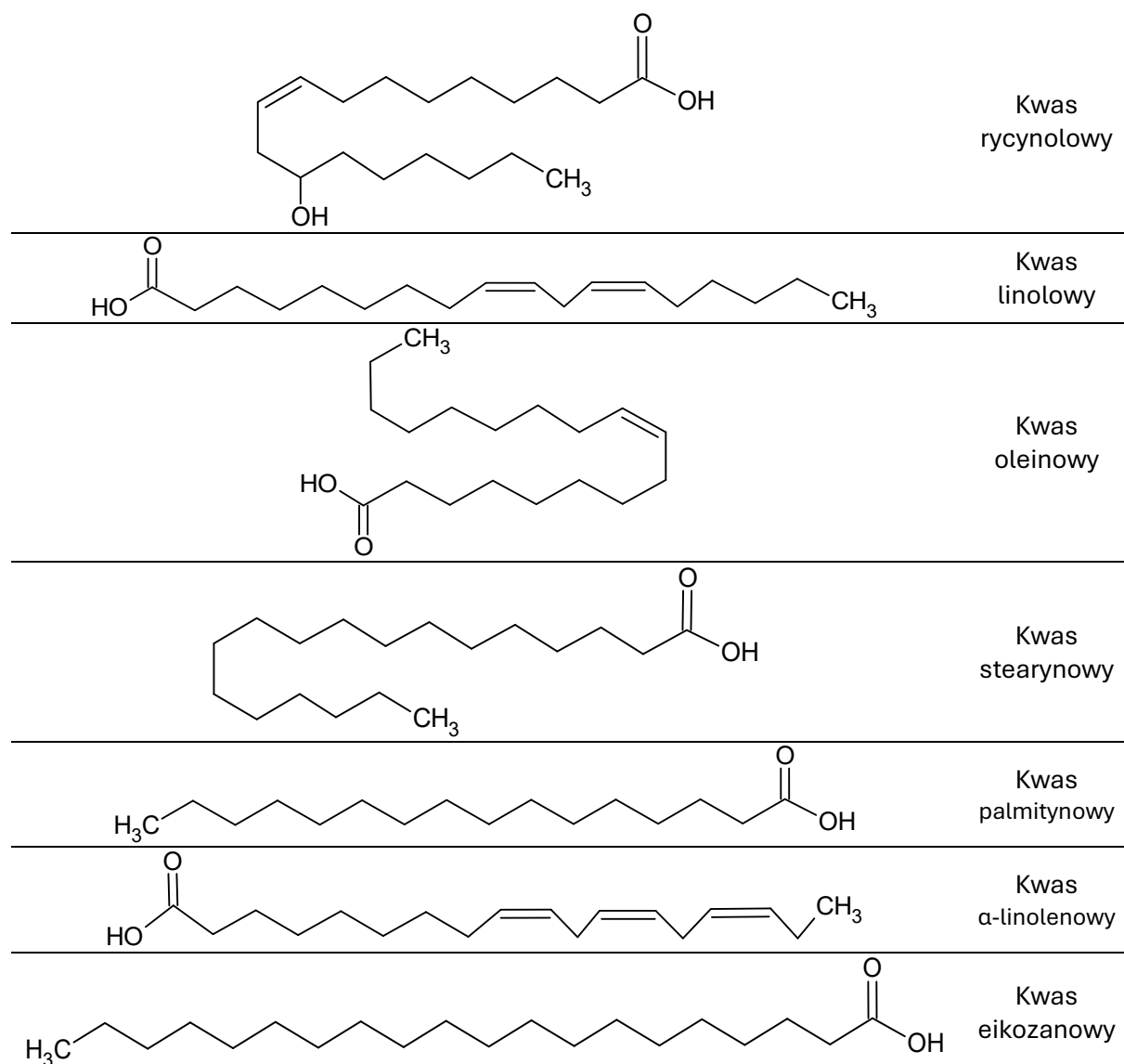
Zaprojektowano także inną,⁸¹ zieloną i przyjazną dla środowiska metodę produkcji kwasu sebacynowego, **Rysunek 18**. Zmydlony olej rycynowy wybrano jako surowiec do przeprowadzenia rozszczepiania w fazie stałej w piecu rurowym. Parametry reakcji, w tym katalizator, stosunek rycynooleinianu sodu/KOH, czas reakcji, temperaturę reakcji i ciśnienie, zostały zoptymalizowane w celu uzyskania wysokiej wydajności. Zadowalającą wydajność (70,2%) kwasu sebacynowego otrzymano w obecności 1% katalizatora (Fe₂O₃) według masy (w/w), przy stosunku 5:4 (w/w) rycynooleinianu sodu/KOH w temperaturze 543 K pod ciśnieniem 0,09 MPa w ciągu 60 min. Kwas sebacynowy zidentyfikowano za pomocą analizy chromatografii gazowej, a czystość (98,1%) produktu oceniono dodatkowo na podstawie jego temperatury topnienia (306,3 K).⁸¹



Rysunek 18. Schemat otrzymywania SA z oleju rycynowego⁸¹

4.5.3. Olej rycynowy - prekursor plastyfikatorów

Olej rycynowy pozyskiwany jest z nasion rącznika pospolitego *Ricinus communis*, uprawianego w klimacie umiarkowanym i tropikalnym. Olej jest szeroko stosowany w celach leczniczych i przemysłowych, także jako środek przeczyszczający.⁸² Jest lepkiem, jasnożółtym, nielotnym i nieschnącym olejem o łagodnym smaku, lekko cierpkim z mdłym posmakiem, natomiast jest niejadalny. Ma lekki, charakterystyczny zapach. W porównaniu do innych olejów roślinnych, ma dobrą trwałość i nie jęlczeje, chyba że zostanie wystawiony na działanie nadmiernego ciepła.⁸³



Rysunek 19. Olej rycynowy jako mieszanina wielu kwasów tłuszczowych

Olej rycynowy jest wyjątkowy, ponieważ ma trzy reaktywne grupy funkcyjne, tj. wiązanie podwójne, grupę hydroksylową i wiązanie estrowe. Kwas rycynolowy związany w postaci glicerydów stanowi ponad 80% wag. kwasów tłuszczowych w oleju rycynowym. Inne obecne kwasy tłuszczowe, w zależności od źródeł, to: linolowy 4,2%, oleinowy 3,0%, stearynowy 1%, palmitynowy 1%, dihydroksystearynowy 0,7%, linolenowy 0,3% i kwas eikozanowy 0,3%, **Rysunek 19.** Piroliza oleju rycynowego w obecności alkaliów daje 2-oktanol i kwas sebacynowy.⁷⁰

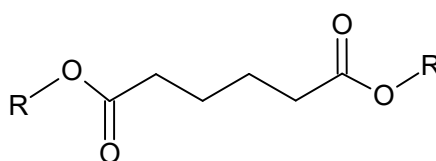
Olej rycynowy jest nie tylko naturalnie występującym zasobem, jest także niedrogi i przyjazny dla środowiska. Indie są największym na świecie eksporterem oleju rycynowego, innymi głównymi producentami są Chiny i Brazylia.⁸³ Całkowitą światową produkcję nasion szacuje się na milion ton, a wyekstrahowany olej wynosi około 500 000 ton.^{83–85} Obecność kwasu rycynolowego nadaje olejowi rycynowemu jego wyjątkowe właściwości i niezwykłą wszechstronność. Olej rycynowy różni się od innych olejów dużą ilością grup acetylowych lub hydroksylowych, a od olejów o porównywalnej wartości jodowej wysoką lepkością i ciężarem właściwym. W przeciwieństwie do innych olejów miesza się z alkoholem, ale tylko nieznacznie rozpuszcza się w eterze naftowym w temperaturze pokojowej.⁸⁶ W **Tabeli 7.** zawarto najważniejsze wartości fizykochemiczne oleju rycynowego.

Tabela 7. Zestawienie najważniejszych wartości fizykochemicznych oleju rycynowego⁸⁷

Właściwości/ parametry	Wartość
nazwa	olej rycynowy
wygląd	lepka ciecz
kolor	bezbarny do lekko żółty
wzór cząsteczkowy	$C_{57}H_{104}O_9$
Nr CAS	8001-79-4
masa molowa	933,4 g/mol
temperatura topnienia	131-134°C
temperatura wrzenia	>300 °C (powolny rozkład)
temperatura zapłonu	>200 °C
gęstość	0,95 – 0,97 g /cm ³ (20°C)
rozpuszczalność w wodzie	nierozpuszczalny w wodzie
zapach	charakterystyczny, lekki

4.6. Estry kwasu adypinowego

Plastyfikatory pochodzące z kwasu adypinowego znajdują się na liście bezpiecznych substancji i są dopuszczone do stosowania w kontakcie z żywnością.²⁹ Spośród alternatywnych plastyfikatorów, estry kwasu adypinowego są na czele pod względem światowej produkcji wynoszącej około 5 mln ton w 2022 r. Zastosowanie estrów kwasu adypinowego jako plastyfikatorów PVC przyczynia się do produkcji biodegradowalnych kompozytów.^{7,48} Na **Rysunku 20.** przedstawiono ogólny wzór estrów kwasu adypinowego.



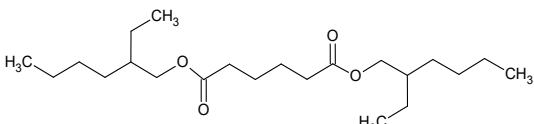
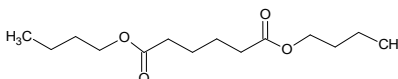
Rysunek 20. Wzór ogólny estrów kwasu adypinowego

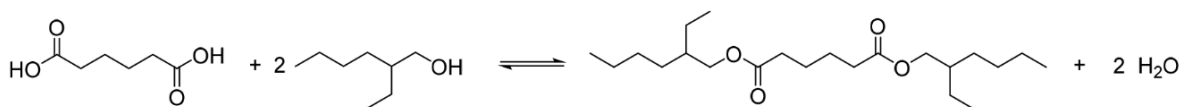
Spośród wszystkich estrów adypinowych stosowanych w przemyśle najpowszechniejszą substancją jest adypinian di(2-etyloheksylu) (DEHA). Jest szeroko stosowany w elastycznej folii spożywczej PVC. Wpływ DEHA na metabolizm człowieka badano poprzez określenie stężenia kwasu 2-etyloheksanowego obecnego w moczu. Badania migracji plastyfikatora w produktach spożywczych pozwoliły na pośrednie oszacowanie maksymalnego dopuszczalnego dziennego spożycia DEHA na 8,2 mg/dzień.¹⁷ DEHA ma dobrą wydajność plastyfikacji i jest kompatybilny z PVC. Adypinian diizononylu (DINA) jest estrem kwasu adypinowego i izononanolu. Wykazuje podobne właściwości do DEHA i jest głównie przeznaczony do zastosowań innych niż spożywcze. Jego wyższa masa cząsteczkowa zwiększa lepkość w porównaniu z DEHA, ale towarzyszy temu zmniejszenie lotności. Efekty te są rozszerzone w przypadku przejścia na jeszcze wyższą masę cząsteczkową adypinianu diizodecylu (DIDA) lub adypinianu dipropyloheptylu. Wyższe adypiniany, np. adypinian diizotridecylu (DTDA), cechuje niższa zgodność z PVC.²³ W **Tabeli 8.** porównano podstawowe właściwości fizykochemiczne dla DEHA i adypinianu di-*n*-butylu (DBA).

Adypiniany są zwykle syntezowane według konwencjonalnych metod estryfikacji, wykorzystujących duży nadmiar alkoholu lub usuwających wodę w celu przesunięcia równowagi w kierunku pożądanego estru. Na **Rysunku 21.** przedstawiono przykładowy schemat syntezy DEHA metodą tradycyjną. DEHA otrzymano także metodą biokatalityczną

w próżni, z usunięciem wody wytwarzanej podczas estryfikacji lub za pomocą katalizy kwasowej cieczy jonowej ⁹⁰. W wyniku estryfikacji ⁹ kwasu adypinowego alkoholami alkoksylowanymi otrzymano: adypinian dibutoksyetylu (DBEA), adypinian difenoksyetylu (DPEA) i adypinian dibutoksypropylu (DBPA). Wydajność diestrów wynosiła $\geq 86,9\%$.

Tabela 8. Porównanie podstawowych właściwości fizykochemicznych dla DEHA i DBA ^{88,89}

Właściwości/ parametry	Wartość	
	DEHA	DBA
struktura cząsteczki		
wygląd	ciecz	ciecz
kolor	bezbarwny	bezbarwny do lekko żółtego
wzór sumaryczny	$C_{22}H_{42}O_4$	$C_{14}H_{26}O_4$
Nr CAS	103-23-1	105-99-7
masa molowa	370,57 g/mol	258,35 g/mol
temperatura topnienia	$< -70\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-32,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1.013 hPa)
temperatura wrzenia	$175\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 hPa)	$305\text{ }^{\circ}\text{C}$
temperatura zapłonu	$196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (zamknięty tygiel)	$113\text{ }^{\circ}\text{C}$ (zamknięty tygiel)
gęstość	$0,925\text{ g/cm}^3$ w $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,962\text{ g/cm}^3$ w $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
rozpuszczalność w wodzie	$0,032\text{ g/l}$ w $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ słabo rozpuszczalny	$0,035\text{ g/l}$ w $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ słabo rozpuszczalny
zapach	lekki	lekki, butanolowy



Rysunek 21. Schemat syntezy DEHA z kwasu adypinowego i 2-etyloheksanolu

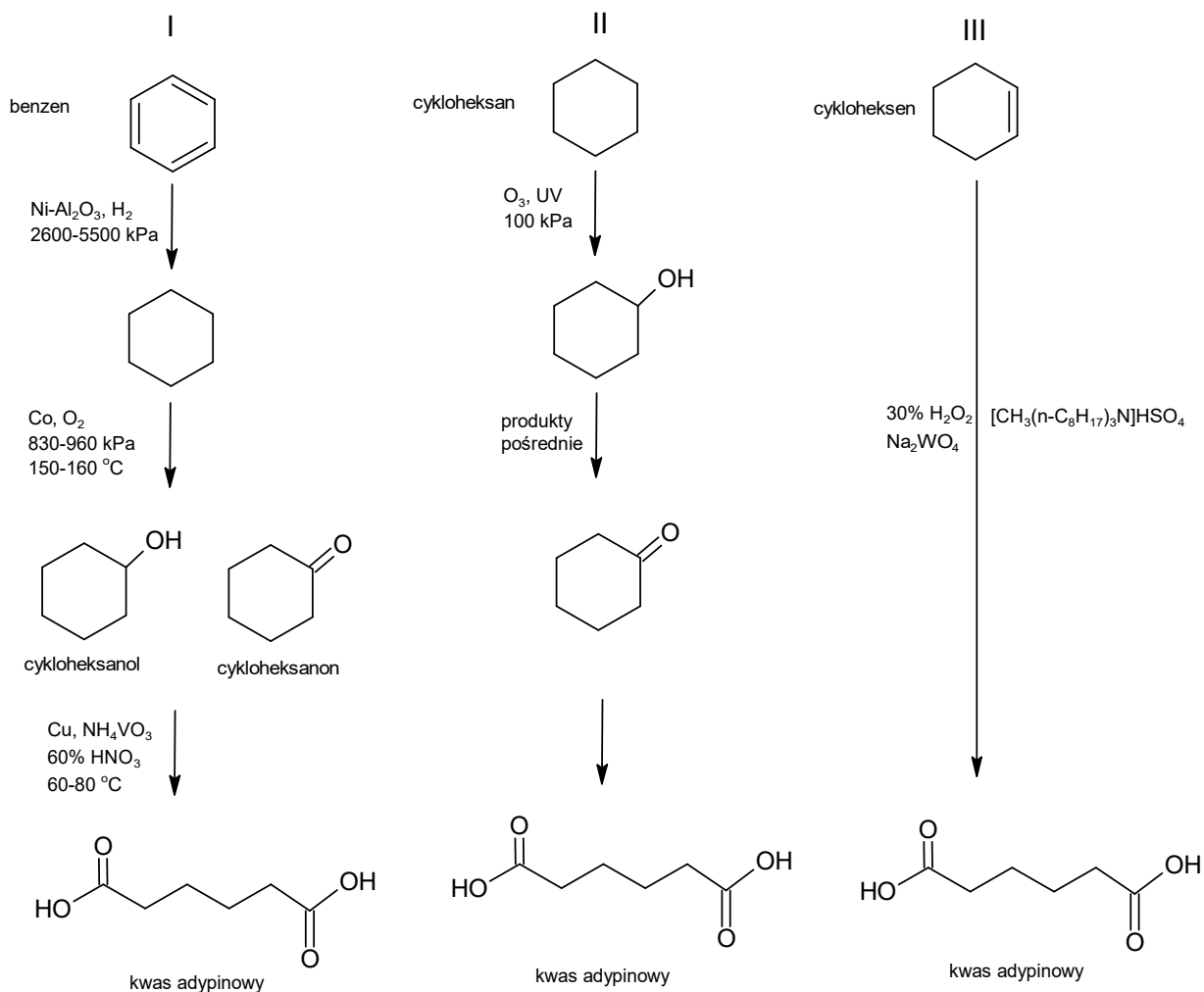
4.6.1. Kwas adypinowy

Kwas adypinowy jest jednym z najważniejszych kwasów dikarboksylowych stosowanych w przemyśle. W **Tabeli 9**, zestawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne kwasu adypinowego. Wykorzystywany jest on głównie do produkcji nylonu-6,6. Wielkość światowej produkcji kwasu adypinowego w 2013 r. wynosiła około 2,6 miliona ton rocznie, w 2023 r. wartość ta wynosiła 4,4 mln ton. Dotychczas przemysłowa produkcja kwasu adypinowego odbywała się w oparciu o ropopochodne procesy chemokatalityczne z nieodnawialnych paliw kopalnych. Jednak w ostatnich latach podejmowano wysiłki w celu znalezienia alternatywnych metod produkcji kwasu adypinowego z odnawialnych źródeł węgla i w procesach biotechnologicznych.⁹¹ Na **Rysunku 22**, przedstawiono metody otrzymywania kwasu adypinowego z substancji pochodzenia petrochemicznego.

Tabela 9. Podstawowe właściwości fizykochemiczne kwasu adypinowego^{92,93}

parametr	wartość
nazwa	kwas adypinowy, kwas heksanodiowy
wzór strukturalny	
wygląd	ciało stałe, krystaliczne
kolor	biały
wzór cząsteczkowy	C ₆ H ₁₀ O ₄
nr CAS	124-04-9
masa molowa	146,14 g/mol
temperatura topnienia	150 – 156°C
temperatura wrzenia	265°C

parametr	wartość
temperatura zapłonu	196°C (tygiel zamknięty)
gęstość nasypowa	650 – 700 kg/m ³
rozpuszczalność w wodzie	23 g/l przy 25 °C, łatwo rozpuszczalny w alkoholu etylowym, metylowym, rozpuszczalny w acetonie
zapach	bezwonny

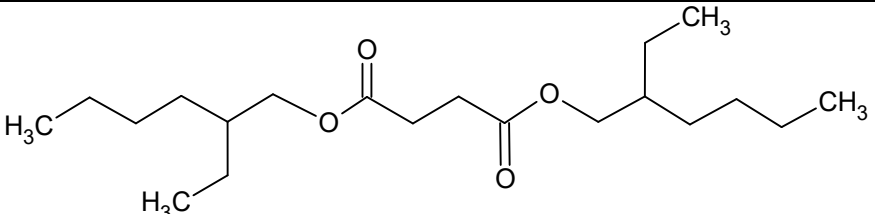
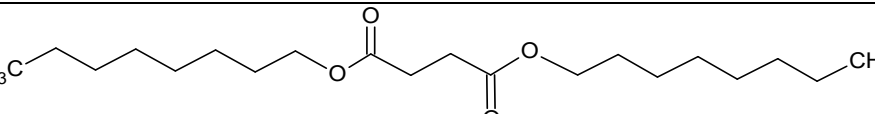


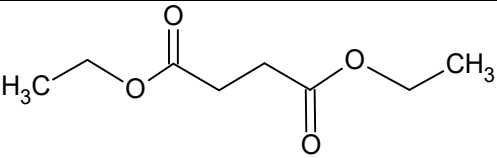
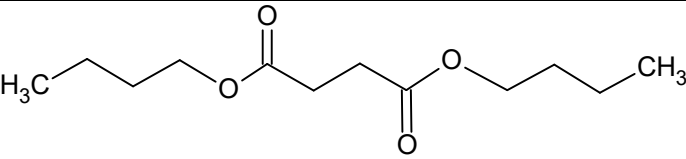
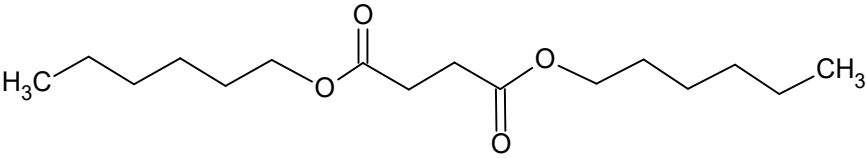
Rysunek 22. Metody otrzymywania kwasu adypinowego z substancji pochodzenia petrochemicznego: I- metoda tradycyjna rozpoczynająca się od benzenu; II- konwersja cykloheksanu bez udziału N_2O do kwasu adypinowego poprzez ozonowanie i promieniowanie UV; III- metoda „zielona” poprzez utlenianie cykloheksanu 30% nadtlutkiem wodoru w rozpuszczalnikach organicznych w środowisku wolnym od halogenków⁹⁴

4.7. Estry kwasu bursztynowego

Estry kwasu bursztynowego to obiecujące, przyjazne dla środowiska plastyfikatory PVC, które mogą zastąpić plastyfikatory ftalanowe. Liniowe diestry kwasu bursztynowego zapewniają podobne lub lepsze właściwości plastyfikujące w porównaniu z DEHP, doskonałą kinetykę biodegradacji i brak obaw dotyczących toksyczności.^{11,95} W **Tabeli 10.** przedstawiono wzory strukturalne wybranych estrów kwasu bursztynowego. Jako alternatywę dla powszechnie stosowanych ftalanów, np. DEHP, zbadano szereg biopochodnych estrów kwasu bursztynowego: bursztynian dioktylu, bursztynian diheksylu, bursztynian dibutyłu i DESn, pod kątem skuteczności jako plastyfikatory PVC. Wykazano, że bursztyniany z dłuższymi łańcuchami (bursztynian dioktylu oraz diheksylu) są tak samo lub lepsze niż DEHP w plastyfikowaniu PVC. Bursztyniany z krótszymi łańcuchami w strukturze (bursztynian dibutyłu oraz DESn) nie osiągają porównywalnej jakości plastyfikowania. Jednak podobne wyniki uzyskano przy wyższych poziomach stężeń w polimerze. Wyniki te ustanawiają wszystkie cztery bursztyniany jako alternatywne plastyfikatory pochodzenia biologicznego²⁸. Erythropel i in. zbadali również wpływ długości łańcucha alkilowego cząsteczek bursztynianu na właściwości plastyfikujące i biodegradację. Badania obejmowały zmianę długości łańcuchów bocznych z etylu na *n*-oktyl. Bursztynian diheksylu okazał się najlepszym plastyfikatorem PVC, stanowiąc kompromis między dłuższymi cząsteczkami korzystnymi dla plastyfikacji, a krótszymi cząsteczkami korzystnymi dla biodegradacji.⁹⁶

Tabela 10. Wzory strukturalne wybranych estrów kwasu bursztynowego

bursztynian di-2-etyloheksylu	
bursztynian di- <i>n</i> -oktylu	

bursztynian dietylu	
bursztynian di- <i>n</i> -butylu	
bursztynian diheksylu	

W amerykańskim patencie opisano proces przygotowywania estru kwasu bursztynowego i alkoholi C1 – C4, a w szczególności *n*-butanolu i metanolu. Proces obejmował etapy: doprowadzania roztworu zawierającego kwas bursztynowy, alkohol i co najmniej 5% wag. rozpuszczonej soli chlorkowej wybranej spośród chlorku magnezu, chlorku wapnia i chlorku cynku oraz odzyskiwania estru kwasu bursztynowego i roztworu wodnego zawierającego rozpuszczony chlorek. Stwierdzono, że proces cechuje wysoka wydajność $\geq 90\%$, w czasie reakcji 1 – 2 h. Estryfikację *n*-butanolem przeprowadzono w temperaturze 80 °C, natomiast metanolem w temperaturze 120 °C. Reakcje prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym. Ponadto stwierdzono, że proces umożliwia przeprowadzenie oddzielania estru kwasu bursztynowego od wodnego środowiska reakcji z wysoką wydajnością.⁹⁷

Bursztynian di-*n*-heptylu został zsyntetyzowany z dostępnych w handlu, odnawialnych surowców, kwasu bursztynowego i *n*-heptanolu. Ulepszono syntezę poprzez przedstawienie na proces bezrozpuszczalnikowy wykorzystujący wyłącznie azot do usuwania wody z reakcji estryfikacji. Skuteczność plastyfikatora PVC była podobna lub lepsza (temperatura zeszklenia oraz właściwości rozciągające i reologiczne) niż DEHP. Z kolei eksperymenty biodegradacji z powszechną bakterią glebową *Rhodococcus rhodochrous* ujawniły szybką biodegradację w czasie 2 tygodni, bez gromadzenia się stabilnych metabolitów. Bursztynian di-*n*-heptylu jest zatem w pełni odnawialnym, biodegradowalnym, nisko ryzykownym, skutecznym, a zatem zielonym plastyfikatorem do PVC.¹¹

Zsyntezowano również plastyfikatory z odnawialnych surowców: kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego. Uzyskano cztery przyjazne dla środowiska próbki plastyfikatorów. Zsyntetyzowane plastyfikatory były mieszaniną estrów.

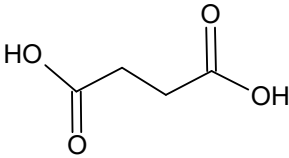
Otrzymane mieszaniny estrów zastosowano jako plastyfikatory PVC, a ich wydajność plastyfikowania określono w porównaniu do tradycyjnych, dostępnych komercyjnie plastyfikatorów ftalanowych, takich jak DEHP i DINP. Określono właściwości mechaniczne i odporność na migrację miękkiego PVC przy użyciu trzech stężeń plastyfikatorów (40 PHR, 50 PHR i 60 PHR). Zaobserwowano, że otrzymane plastyfikatory wykazywały taką samą wydajność plastyfikowania i charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi i fizycznymi w porównaniu do komercyjnych plastyfikatorów. Wytrzymałość na rozciąganie wynosiła ok. 19 MPa, podczas gdy wydłużenie przy zerwaniu wynosiło ok. 250% dla wszystkich testowanych plastyfikatorów przy stężeniu 50 PHR. Ponadto badania migracji plastyfikatorów wykazały, że syntetyzowane plastyfikatory miały doskonałą odporność na wypłukiwanie plastyfikatora. Najlepszy test migracji uzyskany wynik był o 70% niższy niż w przypadku DEHP lub DINP. Mieszanina estrów, która okazała się najkorzystniejszym plastyfikatorem, charakteryzowała się dobrą stabilnością termiczną i termooksydacyjną (5%, temperatura utraty masy: 227,8 °C w powietrzu i 261,1 °C w azocie). Wyniki badań jednoznacznie wskazują, że syntetyzowane estry mogą stanowić zieloną alternatywę dla toksycznych plastyfikatorów ftalanowych.⁹⁶

4.7.1. Kwas bursztynowy

Kwas bursztynowy jest jednym z najprostszych organicznych dikwasów. Występuje w postaci bezbarwnych kryształów. Kwas bursztynowy jest produktem pośrednim cyklu Krebsa (cyklu kwasu trójkarboksylowego, cyklu kwasu cytrynowego) i jednym z produktów końcowych fermentacji metabolizmu beztlenowego. Powszechnie występuje w przyrodzie w warzywach i owocach.⁹⁸ W **Tabeli 11.** przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne kwasu bursztynowego. Kwas bursztynowy należy do biopochodnych substancji, które mogą zastąpić w syntezach bezwodnik maleinowy. Główne zainteresowanie kwasem bursztynowym dotyczy jego pochodnych, ponieważ można go przekształcić w wiele interesujących produktów: 1,4-butanodiol, γ -butyrolakton, tetrahydrofuran, n-metylo-2-pirolidon, 2-pirolidon, sukcydimid, estry bursztynowe, kwas maleinowy/bezwodnik maleinowy i kilka innych. Tradycyjne zastosowania kwasu bursztynowego obejmują dodatki do żywności, detergenty, kosmetyki, pigmenty, tonery, dodatki do cementu, topniki lutownicze i półprodukty farmaceutyczne. W przeszłości kwas bursztynowy nie był produkowany wielkotonażowo. Szacuje się, że roczna całkowita

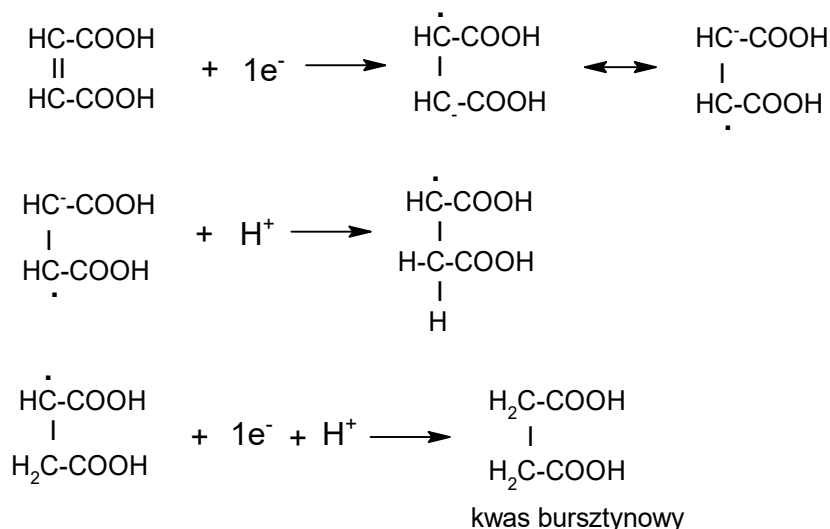
produkcja światowa w 1990 r. wynosiła od 16 000 do 18 000 ton,⁹⁹ a obecnie wynosi 55 000 ton, przy czym produkcja z biosurowców wynosi 35% całkowitej konsumpcji.¹⁰⁰

Tabela 11. Podstawowe właściwości fizykochemiczne kwasu bursztynowego ^{101,102}

Właściwości/ parametr	Wartość
nazwa	kwas bursztynowy
wzór strukturalny	
wygląd	ciało stałe
kolor	bezbarwny do białego
wzór sumaryczny	C ₄ H ₆ O ₄
nr CAS	110-15-6
masa molowa	118,09 g/mol
temperatura topnienia	185 – 187 °C
temperatura wrzenia	235 °C
temperatura zapłonu	206 °C tygiel otwarty
ciężar usypowy	ok. 940 kg/m ³
rozpuszczalność w wodzie	dobrze rozpuszczalny w wodzie: 83 g/l przy 25 °C. Dobrze rozpuszczalny w etanolu i eterze.
zapach	bezwonny

Przed opracowaniem procesów fermentacji stosowanych do produkcji kwasu bursztynowego, był on wytwarzany tradycyjnie poprzez katalityczne uwodornienie kwasu maleinowego/bezwodnika maleinowego.⁹⁹ Na **Rysunku 23.** przedstawiono elektrochemiczną redukcję kwasu maleinowego do kwasu bursztynowego na katodzie tytanowej.¹⁰³ Reakcje przeprowadzono w temperaturze 40 °C i przy gęstości prądu 625 A/m². Otrzymano kwas bursztynowy z wydajnością 91,36%. Natomiast w celu optymalizacji procesu fermentacji glukozy przy produkcji kwasu bursztynowego zbadano różne naturalne szczepy bakterii np. *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Actinobacillus succinogenes* i *Mannheimia succiniciproducens* oraz zmodyfikowane genetycznie szczepy *Escherichia coli*.³⁴ Jednak dopiero odkrycie *Anaerobiospirillum succiniciproducens* w Michigan Biotechnology Institute,

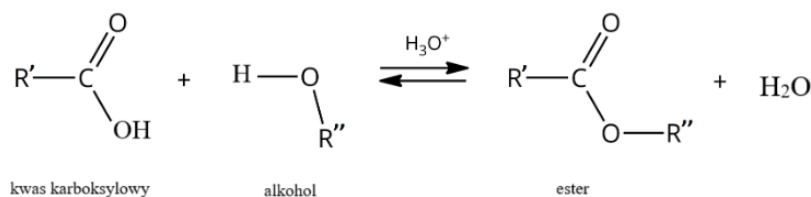
który był zdolny do produkcji kwasu bursztynowego około 50 g/l w optymalnych warunkach, pozwoliło na komercyjną wykonalność wytwarzania związku w procesach biologicznych. Wiele różnych mikroorganizmów, takich jak grzyby *Aspergillus stc.*, *Byssochlamys nivea*, *Lentinus degener*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium viniferum*, drożdże *Saccharomyces cerevisiae* i bakterie gram-dodatnie *Corynebacterium glutamicum*, *Enterococcus faecalis* zostało przebadanych pod kątem produkcji kwasu bursztynowego.¹⁰⁴



Rysunek 23. Otrzymywanie kwasu bursztynowego z kwasu maleinowego metodą elektrochemiczną¹⁰³

4.8. Estryfikacja z zastosowaniem różnych katalizatorów

Estry kwasów karboksylowych otrzymuje się w reakcji estryfikacji odpowiednich kwasów karboksylowych, bezwodników lub chlorków kwasowych, w podwyższonej temperaturze 130-270 °C.¹⁰⁵ Stosuje się również transestryfikację estrów metylowych kwasów karboksylowych przez alkohole. Tę reakcję można katalizować kwasami lub zasadami.²⁵ Na **Rysunku 24.** przedstawiono schemat estryfikacji Fischera.



Rysunek 24. Schemat estryfikacji Fischera

Reakcja estryfikacji z użyciem kwasu i alkoholu, której produktem ubocznym jest woda, jest reakcją równowagową. Aby zapewnić jej wysoką wydajność, należy z układu reakcji usuwać, poprzez na przykład jednoczesną destylację azeotropową, przynajmniej jeden z produktów i jest nim najczęściej woda.¹⁰⁵ Estryfikacja kwasu karboksylowego alkoholem, przy obecności katalitycznej ilości kwasu siarkowego lub innego silnego kwasu mineralnego, została opisana przez Emila Fischera i nazywana jest *estryfikacją Fischera*.

Plastyfikatory estrowe były produkowane z reguły przy użyciu katalizatorów kwasowych, głównie kwasu siarkowego, a także kwasów benzeno- i p-toluenosulfonowego. Pomimo wysokiej wydajności i niskiego kosztu produkcji, zastosowanie kwasu siarkowego jako katalizatora ma wiele wad: występowanie procesów ubocznych, takich jak dehydratacja alkoholi do olefin i sulfonowanie związków nienasyconych; konieczność stosowania dużych ilości wód płuczających, w celu zneutralizowania surowego estru; korozja instalacji chemicznych.¹⁰⁵ Zaproponowano¹⁰⁶ materiał węglowy przygotowany z D-glukozy jako stały katalizator kwasowy. Sulfonowanie niecałkowicie zwęglonej D-glukozy, prowadzi do utworzenia amorficznego węgla, składającego się z małych wielopierścieniowych warstw węglowych o dużej zawartości SO₃H. Nowy materiał węglowy wykazuje niezwykłą wydajność katalityczną i duży potencjał do wykorzystania jako zamiennik ciekłego katalizatora jakim jest kwas siarkowy, w estryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych. Można to przypisać wysokiej gęstości grup SO₃H, powodujących silną kwasowość materiału. Dlatego spodziewa się, że nowe podejście jest odpowiednie nie tylko do produkcji biodiesla, ale będzie miało zastosowania w przyjaznej dla środowiska produkcji chemikaliów, wymagających katalizatorów kwasowych.¹⁰⁶

W nowoczesnych przedsiębiorstwach mogą mieć zastosowanie amfoteryczne katalizatory reakcji estryfikacji oparte na organicznych pochodnych metali o zmiennej wartościowości np. tetraalkilotytaniany lub cyrkoniany, alkoksycarboksylany cyny lub hafnu, kompleksy alkilotytanianów z wanadanami, cynianami, czy też karboksylanami cynku.¹⁰⁵

Przedstawiono ¹⁰⁷ katalityczną estryfikację kwasu bio-bursztynowego etanolem, wykonaną przy użyciu przyjaznych dla środowiska katalizatorów ZSM-5 i HZSM-5. HZSM-5 zsyntetyzowano z formy sodowej ZSM-5. W zoptymalizowanych warunkach reakcji: temperatura 75 °C, stosunek molowy kwasu do alkoholu 1:3 i 9 h czasu reakcji, uzyskano 79% i 94% konwersji kwasu bursztynowego, odpowiednio przy użyciu ZSM-5 i HZSM-5. Zaobserwowano również, że początkowo głównym produktem reakcji był monoester, który ostatecznie przekształcił się w diester.¹⁰⁷

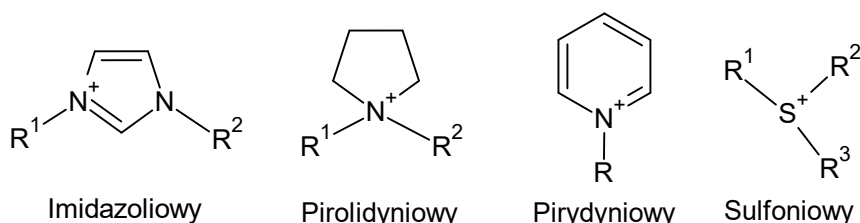
Opisano ⁶³ badania nad sebacynianem dimetylu, który został zsyntetyzowany poprzez estryfikację kwasu sebacynowego metanolem w warunkach nadkrytycznych, po raz pierwszy w warunkach reakcji izochorycznej, bez dodawania jakichkolwiek zewnętrznych katalizatorów. Przebadano wpływ stosunku molowego metanolu do kwasu sebacynowego, temperatury, dodatku wody i ciśnienia na wydajność diestrów i monoestrów. Maksymalną wydajność o wartości 87%, przy selektywności 16 między mono- i diestrami, uzyskano w temperaturze 350 °C, przy stosunku molowym 5:1, w czasie reakcji 25 min.⁶³

Wpisująca się w trendy „zielonej” chemii kataliza przeniesienia fazowego bez rozpuszczalnika PTC ciała stałe–ciecz i kataliza kwasowa w fazie stałej zostały zastosowane do syntezy długołańcuchowych estrów alifatycznych, przebiegającej w łagodnych warunkach. Reakcje przeprowadzono przy konwencjonalnym ogrzewaniu oraz aktywacji mikrofalowej, analizując profile wzrostu temperatury podczas reakcji i badając wydajność w różnych czasach reakcji. Wybrane estry uzyskano z bardzo dobrą wydajnością, w krótkim czasie reakcji. Używając Aliquatu 336 (katalizator Starksa, czwartorzędowa sól amoniowa) jako środka przeniesienia fazowego, wykazano niższą wydajność przy klasycznym ogrzewaniu przez bardzo krótki czas reakcji (5 min), ale porównywalną z wydajnością uzyskaną przy ogrzewaniu mikrofalowym o dłuższym czasie reakcji do 15 min. Prosta, heterogeniczna mieszanina odczynników z katalityczną ilością czystego kwasu *p*-toluenosulfonowego pod wpływem klasycznego ogrzewania prowadzi do dobrych rezultatów, podobnych do tych uzyskanych przy aktywacji mikrofalowej pod względem wydajności i czasu reakcji.¹⁰⁸

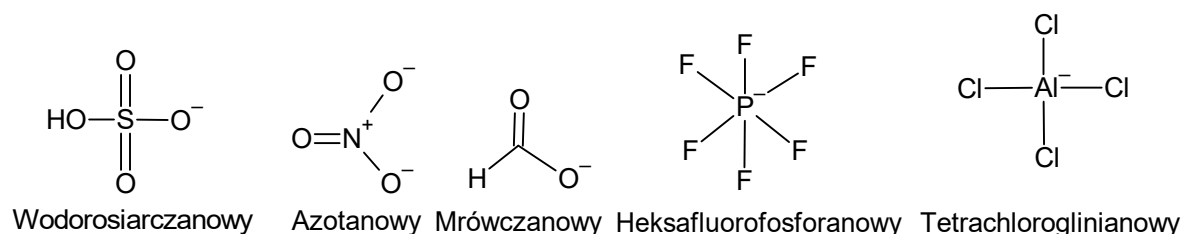
Stały katalizator kwasowy może przewyciężyć niektóre z wyżej wymienionych niedociągnięć. Ma on jednak wady, takie jak: łatwa dezaktywacja, utrata wydajności, wysoka odporność na przenoszenie masy, które ograniczają jego zastosowanie. Ciecze jonowe o temperaturze pokojowej, rodzaj przyjaznego dla środowiska rozpuszczalnika i katalizatora, przyciągnęły szeroką uwagę naukowców z różnych dziedzin, takich jak synteza, kataliza, separacja i elektrochemia, ze względu na jej regulowane właściwości fizyczne i chemiczne.¹⁰⁹

4.9. Ciecze jonowe

Ciecze jonowe (ILs) są to substancje ciekłe składające się jedynie z jonów. Do tej grupy zaliczamy stopione sole, ale tylko takie, które charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Stan ciekły w temperaturze pokojowej ciecze jonowe zawdzięczają stosunkowo niskiej energii sieciowej, w związku z wysokim stopniem asymetrii tworzących je jonów. Ciecze jonowe zbudowane są wyłącznie z kationu i anionu. Kation jest duży, ma charakter organiczny i budowę niesymetryczną, która uwarunkowana jest długością podstawników alkilowych. Najczęściej stosowane są kationy alkilimidazoliowe, alkilopirydyniowe i alkilofosfoniowe. Anion jest mniejszy i może mieć charakter organiczny CH_3COO^- , CF_3COO^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ lub nieorganiczny BF_4^- , PF_6^- , AlCl_4^- , Br^- , NO_3^- .¹¹⁰ Na **Rysunku 25.** przedstawiono przykłady typowych kationów występujących w cieczach jonowych oraz na **Rysunku 26.** przedstawiono przykłady typowych anionów występujących w cieczach jonowych.



Rysunek 25. Przykłady typowych kationów występujących w cieczach jonowych¹¹¹



Rysunek 26. Przykłady typowych anionów występujących w cieczach jonowych¹¹¹

Stosowanie konwencjonalnych katalizatorów kwasowych Brønsteda: HF, kwas siarkowy lub fosforowy, zeolity, niesie ze sobą różne wady, takie jak: wysoka lotność, toksyczność, generowanie odpadów i ograniczona rozpuszczalność/kontakt fazowy

z materiałami wyjściowymi. Kwasowe ciecze jonowe Brønsteda mogą być obiecującymi, bardziej ekologicznymi alternatywami wobec konwencjonalnych kwasów Brønsteda, pomagając przezwyciężyć niektóre z wad tych ostatnich.^{112,113} Azotan etyloamoniowy stanowi jeden z bardzo wczesnych przykładów kwasowej cieczy jonowej Brønsteda. Jednak dopiero niedawno kwasowe ciecze Brønsteda zostały specjalnie zaprojektowane jako katalizatory, odczynniki i/lub rozpuszczalniki w syntezie organicznej.¹¹⁴ Od 2002 r. Cole i in. po raz pierwszy opublikowali artykuł na temat sulfonowych IL z silną kwasowością Brønsteda. Badania i zastosowanie różnych IL przyciągnęły coraz większą uwagę. W pracy¹⁰⁹ przebadano kilka funkcjonalizowanych HSO_3^- kwasowych cieczy jonowych Brønsteda i wykorzystano je w syntezie plastyfikatora estrowego.¹⁰⁹

Niedrogie, kwasowe ciecze jonowe Brønsteda, odpowiednie do katalizy na skalę przemysłową, opisano jako środowisko reakcji i katalizatory do przegrupowania Beckmanna oksymu cykloheksanonu do ϵ -kaprolaktamu. Rodzina protycznych cieczy jonowych została zsyntezowana z zasad azotowych (1-metyloimidazol, trietyloamina, metylopirolidyna, 2-pikolina) i kwasu siarkowego poprzez przeniesienie protonów w prostym, niedrogim, bezrozpuszczalnikowym, jednoetapowym procesie. Określono gęstość, lepkość, przewodnictwo i jonowość syntetyzowanych cieczy jonowych. Zmienność stosunku molowego kwasu siarkowego ($\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,67$ i $0,75$) została wykorzystana do dostrojenia kwasowości tych protycznych cieczy jonowych, które wykazały niezwykle wysoką aktywność katalityczną w przegrupowaniu Beckmanna oksymu cykloheksanonu do ϵ -kaprolaktamu. Zarówno struktura kationu, jak i stosunek molowy kwasu siarkowego(VI) silnie wpływają na wydajność przegrupowania oksymu cykloheksanonu. Najbardziej aktywna ciecz jonowa (IL), oparta na kationie 1-metyloimidazoliowym, $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$ (125 mol%), zapewniła wysoką konwersję oksymu w połączeniu z bardzo dobrą selektywnością w łagodnych warunkach (110°C, 15 min). Produkt można było wyekstrahować z mieszaniny reakcyjnej, eliminując potrzebę etapu neutralizacji, który występuje w konwencjonalnych procesach. Połączenie niedrogich katalizatorów i zalet procesu prowadzi do bardziej ekologicznej alternatywy, konkurencyjnej w stosunku do istniejących zastosowań przemysłowych.¹¹⁵

Kwasowe ciecze jonowe Brønsteda opisane w publikacji¹¹⁶ zostały przygotowane przez protonowanie amin. Wybrane aminy reprezentują różnorodne struktury, co prowadzi do generowania kationów alifatycznych, acyklicznych i aromatycznych: 1-metyloimidazoliowego, metylopirolidyniowego, trietyloamoniowego i 2-metylopirydyniowego. Przy zastosowaniu ekwimolarnego stosunku kwasu siarkowego do aminy ($\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50$)

powstał anion wodorosiarczanowy $[\text{HSO}_4]^-$. W nadmiarze kwasu siarkowego ($\chi\text{H}_2\text{SO}_4 > 0,50$) aniony miały ogólny wzór $[(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4)_x]^-$ ($x = 1$ lub 2). Początkowo sugerowano, że aniony te mają postać połączonych wiązaniami wodorowymi klastrów $[\text{HSO}_4]^-$ i kwasu siarkowego, przy czym ich nominalny rozmiar zależy od stosunku molowego kwasu H_2SO_4 .¹¹⁶

Przedstawiono także inną¹¹⁷ skuteczną metodę syntezy plastyfikatora tereftalanu di(2-etyloheksylu) DEHT. Aktywność proponowanych protonowych cieczy jonowych w temperaturze $120\text{ }^\circ\text{C}$ była znacznie wyższa, niż konwencjonalnych związków metaloorganicznych pracujących w temperaturze $160\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$, co z kolei doprowadziło do bardziej ekologicznego i ekonomicznie opłacalnego procesu.¹¹⁷

Opracowano¹¹⁸ nowy kwaśny katalizator oparty na protonowej cieczy jonowej (triflan 1-metyloimidazoliowy, $[\text{Hmim}][\text{OTf}]$) i ZnO . Najpierw przeprowadzono analizę struktury za pomocą spektrometrii mas o wysokiej rozdzielczości (HRMS), spektroskopii FT-IR i Ramana, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i spektroskopii absorpcyjnej promieni X. Uzyskane wyniki ujawniły alternatywną strukturę i mechanizm powstawania adduktu ciecz IL/ ZnO ($[\text{Hmim}][\text{OTf}]_3\text{Zn}$). Opracowany układ cieczy został stworzony na podstawie stosunku molowego ($[\text{Hmim}][\text{OTf}]_3\text{Zn}$) i został pokazany jako skuteczny kwaśny katalizator i rozpuszczalnik w alternatywnej syntezie plastyfikatorów. W szczególności ($[\text{Hmim}][\text{OTf}]_3\text{Zn}$ (10mol%)) wykazał wydajność katalityczną dla estyfikacji kwasu bursztynowego, kwasu adypinowego i kwasu mlekowego z 1-butanołem lub 2-etyloheksanołem. W przypadku 2-etylo-1-heksanolu pełną konwersję kwasu bursztynowego osiągnięto po 1 h w temperaturze $130\text{ }^\circ\text{C}$. Wspólne działanie cieczy jonowej i ZnO wykazano poprzez porównanie wydajności katalitycznej poszczególnych składników. ($[\text{Hmim}][\text{OTf}]_3\text{Zn}$ użyto w sześciu kolejnych cyklach reakcji bez znaczącego spadku wydajności katalitycznej. Ponadto badania strukturalne dostarczyły podstaw do racjonalnego projektowania i rozwoju katalizatora kwasowego, co w konsekwencji doprowadziło do bardziej przyjaznego dla środowiska i ekonomicznie wykonalnego procesu.¹¹⁸

Do estyfikacji wykorzystano kwasowe IL Lewisa uzyskane w reakcji chlorku 1-butylopirydyniowego i chlorku glinu. Ze względu na niski poziom stabilności IL Lewisa w obecności wilgoci nie można ich stosować w tym procesie. Z drugiej strony, kwasowe IL Brønsteda są stabilne w obecności wody i zostały z powodzeniem wykorzystane w reakcjach estyfikacji. Funkcjonalność kwasowa Brønsteda w IL może być wprowadzona do kationu, anionu lub obu, „niosąc”:

- a) proton na czwartorzędowym atomie azotu,
- b) protonowaną grupę kwasową na łańcuchu alkilowym kationu ($-\text{SO}_3\text{H}$),
- c) dostępny proton na anionie ($[\text{HSO}_4]$).

Prosta synteza kwasowych IL Brønsteda, oparta na przeniesieniu protonów między silnymi kwasami nieorganicznymi (H_2SO_4 , HNO_3 , CF_3COOH) i zasadą azotową, taką jak imidazol, pirolidyna, piperydyna lub trialkiloamina, sprawia, że ten proces jest nie tylko skuteczny, ale także ekonomicznie uzasadniony. Co więcej, strukturę kwasowych IL Brønsteda można dopracować tak, aby znaleźć odpowiednią kwasowość katalizatora. Na przykład, kwas siarkowy(VI) można stosować w różnych stosunkach molowych $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,50$, $0,67$ lub $0,75$ w stosunku do zasady. Kwasowość wynika z obecności labilnego protonu przy kationie, jak również anionu wodorosiarczanowego, podczas gdy IL uzyskane z nadmiarem H_2SO_4 ($\text{cH}_2\text{SO}_4 = 0,67$ lub $0,75$) wykazują wysoką kwasowość wyrażoną przez liczby akceptorowe Gutmanna ($\text{AN} = 117\text{--}122$, podobną do kwasowości silnych kwasów, takich jak CF_3COOH ($\text{AN} = 105,5$) i $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{AN} = 129,1$). Powstałe IL były używane zarówno jako kwasowe katalizatory, jak i jako rozpuszczalnik do estryfikacji kwasów lewulinowego, tereftalowego i mlekowego, a także do syntezy kaprolaktamu.¹¹³

5. Część badawczo - wdrożeniowa

Niniejsza praca opisuje badania nad metodami syntezy alternatywnych ekoplastyfikatorów: sebacynianu di-*n*-butylu, bursztynianu di-*n*-butylu, bursztynianu di-(2-etyloheksylu), adypinianu di-*n*-butylu, adypinianu di-(2-etyloheksylu), poprzez estryfikację kwasu sebacynowego, bursztynowego, adypinowego alkoholami: butan-1-olem i 2-etyloheksan-1-olem. Reakcje katalizowano z zastosowaniem cieczy jonowej. Część wyników badań opublikowano w czasopiśmie *Materials*.¹¹³ Przedmiotem badań był również dobór korzystnych warunków prowadzenia procesów, m.in.: temperatury, stosunku reagentów oraz ilości katalizatora. Kluczowym elementem rozprawy było także finalne przebadanie powstałych produktów pod względem użytkowym jako alternatywnych ekoplastyfikatorów.

5.1. Charakterystyka odczynników

Do syntezy alternatywnych ekoplastyfikatorów wykorzystano następujące odczynniki:

- trietyloamina >99%, Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Niemcy),
- kwas siarkowy(VI) 95%, Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Niemcy),
- *n*-dekan >99%, Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Niemcy),
- kwas sebacynowy 98%, Acros Organics (Geel, Belgia),
- kwas adypinowy 99%, BASF SE (Ludwigshafen am Rhein, Niemcy),
- kwas bursztynowy 99%, Acros Organic (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA),
- butan-1-ol 99,8%, Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. (Kędzierzyn-Koźle, Polska)
- 2-etyloheksan-1-ol 99,7%, Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. (Kędzierzyn-Koźle, Polska),
- rozpuszczalniki deuterowane: dimetylosulfotlenek-*d* 6 (99,8%) i chloroform-*d* (99,8%), Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Niemcy).

Do badań aplikacyjnych zakupiono:

- suspensyjny PVC Polanvil PVC-S70, Anvil S.A. (Włocławek, Polska),

- stabilizator termiczny wapniowo-cynkowy dedykowany do PVC o nazwie handlowej Baeropan R 8890 KA/2 (Ca/Zn), Baerlocher GmbH (Unterschleissheim, Niemcy),
- węglan wapnia o nazwie handlowej Kreda Extra 1, Piotrowice Ltd. (Piotrowice, Polska).

5.2. Aparatura wykorzystana do estryfikacji w skali laboratoryjnej

Ciecze jonowe IL 3.0, IL 2.7, IL 2.0 przygotowano w szklanej kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml, wyposażoną w mieszadło magnetyczne, termometr, wkraplacz, umieszczoną w łaźni wodnej. Estry syntezowano w kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml, wyposażonym w chłodnicę zwrotną, sondę temperaturową, łaźnię olejową i mieszadło magnetyczne.

5.3. Aparatura wykorzystana do przygotowania próbek uplastycznionego PVC

Przygotowanie mieszanki *dry-blend* w układzie polimer, plastyfikator, stabilizator termiczny, kreda, przeprowadzono przy użyciu zespołu mieszalników firmy LABTECH ENGINEERING. Zespół mieszalników składał się z następujących elementów: wysokoobrotowego mieszalnika LMX5-S-VSFI o pojemności 5 l oraz mieszalnika chłodzącego LCM-12 o pojemności 12 l. Wytlaczanie i granulację mieszanki *dry-blend* przeprowadzono z wykorzystaniem linii do granulacji firmy ZAMAK MERCATOR z wytłaczarką dwuślimakową RES-2P/24A. Sprasowanie pomocniczych płyt LDPE (wykorzystywanych w badaniu migracji) oraz płyt kompozytu PVC zrealizowano przy użyciu dedykowanej do tego celu prasy Scientific firmy LabTech Engineering Company LTD, o maksymalnym ciśnieniu 160 bar, ścisisku 30 ton. Kondycjonowanie próbek kompozytów PVC przed badaniami fizykochemicznymi zostało zrealizowane przy użyciu komory klimatycznej firmy BINDER, typ KBF P240 utrzymującej jednorodne warunki klimatyczne.

5.4. Metody w celu scharakteryzowania ekoplastyfikatora

Charakterystyki otrzymanych ekoplastyfikatorów dokonano za pomocą wybranych technik analizy instrumentalnej takich jak: chromatografia gazowa (GC), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C NMR. Na ocenę analityczną plastyfikatora dodatkowo składały się m.in. następujące oznaczenia: lepkość dynamiczna, gęstość, współczynnik refrakcji, barwa w stopniach Hazena i zawartość wody oznaczoną metodą Karla-Fischera.

5.4.1. Chromatografia gazowa

Analizy GC dla estrów kwasu bursztynowego i estrów kwasu adypinowego przeprowadzono na chromatografie Shimadzu GC-2010 Plus (Kioto, Japonia). Gazem nośnym był hel. Program temperaturowy pieca wyglądał następująco: start w temperaturze 80 °C w izotermie przez 1 min., następnie osiągnięcie 300 °C z szybkością nagrzewania 40 °C/min, a następnie 5 min w temperaturze 300 °C w izotermie. Chromatograf Shimadzu GC-2010 Plus został wyposażony w detektor z płomieniową jonizacją (FID) i kolumnę Zebron ZB-5MSi (film 30 m x 0,25 mm x 0,25 m).

W trakcie badań nad syntezą DBS korzystano z chromatografu gazowego Agilent Technologies 8890 (Agilent Technologies, Santa Clara, United States), wyposażonego w detektor FID (płomieniowo-jonizacyjny) i kolumnę typ HP-5 model 19091J-413 o wymiarach: 30 m długości, 320 μm średnicy oraz film o grubości 0,25 μm . Parametry pieca GC zaprogramowano następująco: początkowo 70°C przez 3 min, następnie ogrzewanie 30°C/min do osiągnięcia 240°C, utrzymywane przez 7 min. Temperatura dozownika i detektora wynosiła odpowiednio 220 i 280°C. Split 100 : 1, rozdzielony przepływ 127,34 ml/min, rozmiar strzykawki 10 μl , objętość dozowania 1 μl . Gazem nośnym był He (221,43 ml/min), gazami do spalania były H_2 (30 ml/min) i powietrze (400 ml/min).

Do śledzenia powstających w trakcie reakcji estrów użyto chromatografii gazowej GC, stosując metodę dodatku wzorca wewnętrznego, w roli którego wykorzystano *n*-dekan. Mieszaninę poreakcyjną homogenizowano acetonitrylem. Postęp reakcji kontrolowano analizując przyrost produktu głównego, dla którego przygotowano krzywą wzorcową,

na podstawie 3 roztworów o różnych stężeniach estru i stałej ilości *n*-dekanu. Rozpuszczalnikiem użytym do sporządzenia roztworów oraz przygotowania analizowanych próbek był acetonitryl.

GC wykorzystano także do oznaczenia czystości otrzymanego ekoplastyfikatora. Metoda oznaczenia czystości substancji przy pomocy GC polega na liniowej zależności między sygnałem detektora (powierzchnia piku), a ilością badanego związku. Znanych jest kilka metod ilościowej interpretacji wyników, jedną z nich jest metoda krzywej kalibracyjnej. Metoda krzywej kalibracyjnej polegała na wprowadzaniu do chromatografu, znanych ilości badanego związku zwiększając stopniowo jego ilość, a następnie odczytaniu odpowiadającego dawkowanym ilościom badanego związku pola powierzchni piku A. Z uzyskanych danych wykreślono krzywą kalibracyjną jako zależność sygnału (A) od ilości kalibrowanego związku.

5.4.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego przeprowadzono w celu zbadania struktury zsyntezowanych plastyfikatorów. Widma NMR estrów kwasu bursztynowego i kwasu adypinowego zarejestrowano przy użyciu spektrometru Varian 400 (Palo Alto, Kalifornia, USA), przy następujących częstotliwościach roboczych: ^1H 400 MHz i ^{13}C 100 MHz oraz widma NMR dla DBS zarejestrowano przy częstotliwości 600 MHz. Przesunięcia chemiczne podano w częściach na milion (ppm) w odniesieniu do tetrametylosilanu (TMS) dla 0,020 g próbki rozpuszczonej w 0,5 ml rozpuszczalnika deuterowanego, np. DMSO- d_6 lub CDCl_3 .

5.4.3. Oznaczanie zawartości wody przy użyciu miareczkowania Karla Fischera

Do oznaczenia zawartości wody użyto titratora Karla Fischera Compact V30S z oprogramowaniem LabX marki Mettler Toledo. Badanie przeprowadzono metodą wolumetryczną. Roztwór Karla Fischera zawierający jod dodawano do momentu, w którym pojawiły się pierwsze oznaki nadmiaru jodu. Ilość przereagowanego jodu określono

na podstawie objętości roztworu Karla Fischera zawierającego jod w biurecie.¹¹⁹ Oznaczenie wykonano trzykrotnie.

5.4.4. Oznaczenie barwy ekoplastyfikatora w stopniach Hazena

Ocena lekko zabarwionych, klarownych cieczy oparta była tradycyjnie na wzrokowych porównaniach z rozcieńczeniami wzorcowego roztworu platynowo-kobaltowego. Im jaśniejszy roztwór tym czystszy jest produkt i bardziej rozcieńczony roztwór wzorcowy. W nawiązaniu do tej procedury A. Hazen, w 1892 r. opracował skalę APHA (skala kolorów Amerykańskiego Stowarzyszenia Zdrowia Publicznego). Zakres APHA szacuje się od zera dla czystej wody do 500 dla ścieków zabarwionych przez niepożądane zanieczyszczenia i materiały organiczne. APHA jest skalą opisującą zażółcenie przy pomocy jednej liczby. Każda jej jednostka oparta jest na rozcieńczeniu wyjściowego roztworu o stężeniu 500 ppm.¹²⁰ Spektrofotometr dla pomiaru APHA wykorzystuje korelacje oparte na porównaniu pomiarów wzorców o określonych stężeniach z pomiarami instrumentalnymi. Należy pamiętać, że korelacje te mają zastosowanie tylko w spektrofotometrach zdolnych do odczytu transmitancji. Oznaczenie barwy wykonano jednak komparatorem firmy Lovibond. Urządzenie posiadało wysokiej jakości system do wzrokowej analizy intensywności koloru przy użyciu dysków barwnych. Podczas pomiaru, próbka została umieszczona w kuwecie, a aparat zarejestrował jej barwę w standardowych warunkach oświetleniowych. Pomiar wykonano trzykrotnie.

5.4.5. Lepkość

Lepkość dynamiczną wykonano lepkościomierzem rotacyjnym Viscolead Pro L firmy Fungilab. Lepkość jest to właściwość płynów i plastycznych ciał stałych charakteryzująca ich tarcie wewnętrzne wynikające z przesuwania się względem siebie warstw płynu podczas przepływu. Pomiar wykonano trzykrotnie.

5.4.6. Gęstość

Oznaczenie gęstości wykonano gęstościomierzem DMA 4100M firmy Anton Paar. Urządzenie służy do uzyskiwania stabilnych wyników pomiaru gęstości próbek ciekłych oraz

umożliwia uzyskanie 4-cyfrowej dokładności i nie jest wrażliwy na środowisko robocze. Zakres pomiaru: gęstość od 0 do 3 g/cm³, temperatura: od 0°C do 100 °C, ciśnienie do 10 bar (145 psi). Minimalna ilość próbki to 1 ml. Na **Rysunku 27**. przedstawiono fotografię gęstościomierza DMA 4100M oraz refraktometru cyfrowego Abbemat 350, firmy Anton Paar.



Rysunek 27. Gęstościomierz DMA 4100M oraz refraktometr cyfrowy Abbemat 350, firmy Anton Paar. Zdjęcie wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

5.4.7. Współczynnik załamania światła

Oznaczenie wykonano na refraktometrze cyfrowym Abbemat 350 firmy Anton Paar, **Rysunek 26**. Urządzenie umożliwiło szybki i nieniszczący pomiar współczynnika załamania światła. Refraktometr mierzył współczynnik załamania światła z dokładnością do $\pm 0,0001$ nD. Zastosowano automatyczne ostrzeganie o ilości próbki zbyt małej do dokonania ważnego pomiaru. Źródłem światła była dioda elektroluminescencyjna (LED), długość fali: 589 nm. Minimalna ilość próbki wynosiła ok. 0,2 ml.

5.5. Metody w celu scharakteryzowania kompozytów PVC

W celu weryfikacji kompatybilności otrzymanego ekoplastyfikatora z polimerem PVC oznaczono najważniejsze właściwości fizykochemiczne kompozytów PVC: badanie migracji, badanie twardości Shore’a typu A, wyznaczenie czasu procesu plastyfikacji/ zmiękczenia polimeru, oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie i oznaczenie stabilności termicznej PVC modyfikowanego plastyfikatorem.

5.5.1. Badanie migracji

Badanie migracji ekoplastyfikatora DBS wykonano na podstawie normy: *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie migracji plastyfikatorów* PN-EN ISO 177:2017. Norma opisuje metodę określania tendencji migracji plastyfikatorów z tworzyw sztucznych do innych materiałów lub innych tworzyw sztucznych stykających się ze sobą. Utrata masy badanej próbki jest teoretycznie równa wzrostowi masy arkuszy chłonnych. Jest to miarą migracji plastyfikatora. Należy odpowiednio dobrać materiał chłonny, ponieważ gdyby arkusze absorpcyjne zawierały substancję zdolną do migracji, mogłyby wystąpić jednoczesne migracje z kształtek do arkuszy absorpcyjnych i odwrotnie. Na wyniki może mieć również wpływ migracji innych składników tworzywa sztucznego lub utrata jakichkolwiek lotnych składników innych niż plastyfikatory z tworzywa sztucznego lub warstwy chłonnej. Jako arkusze chłonne stosuje się: standardowy kauczuk (zgodnie z ISO 4649), polietylen bez dodatku lub polioctan winylu bez plastyfikatora. W przypadku konkretnego zastosowania należy użyć chłonną tarczę podkładową materiału, z którym badane tworzywo sztuczne styka się podczas użytkowania.¹²¹

W pierwszym kroku wykrojono kształtki, dedykowane dla badania migracji, przy użyciu prasy pneumatycznej firmy Zwick i odpowiedniego wykrojnika zgodnego z normą, **Rysunek 28.**



Rysunek 28. Wykrawanie kształtek przeznaczonych do badania migracji plastyfikatora z tworzywa sztucznego. Zdjęcie wykonane w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

Kształtkę do badań, wyciętą z arkusza materiału przeznaczonego do badania, umieszczono w bliskim kontakcie z dwoma arkuszami LDPE, zdolnymi do wchłaniania plastyfikatorów. Następnie poddano ogrzewaniu w kontrolowanych warunkach. Najważniejszymi urządzeniami stosowanymi podczas oznaczenia migracji były: waga analityczna z dokładnością do 0,001 g;

mikrometr o dokładności do 0,01 mm; piec z wymuszonym obiegiem powietrza zdolny do utrzymywania temperatury $\pm 2^{\circ}\text{C}$, w zakresie 50°C do 100°C ; płyty szklane o płaskich powierzchniach, o wystarczającej wielkości, aby zakryć chłonne tarcze podkładowe; ciężarki o wadze 5 kg; chłonne tarcze podkładowe powiązane z plastyfikatorami o średnicy 60 ± 1 mm i grubości co najmniej 0,5 mm. Powierzchnia chłonnej tarczy podkładowej była wystarczająco gładka, aby zapewnić ciągły kontakt z badaną kształtką. Kształtki do badań miały formę tarcz o średnicy $50 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ i co najmniej 0,5 mm grubości, wyciętych z formowanych tłocznie (zgodnie z ISO 293) arkuszy. Powierzchnia kształtek do badań musiała być wystarczająco gładka, aby zapewnić ciągły kontakt z chłonnymi tarczami podkładowymi. Dla każdego materiału zbadano po trzy kształtki. Dla każdej kształtki użyto świeżych chłonnych tarcz podkładowych.

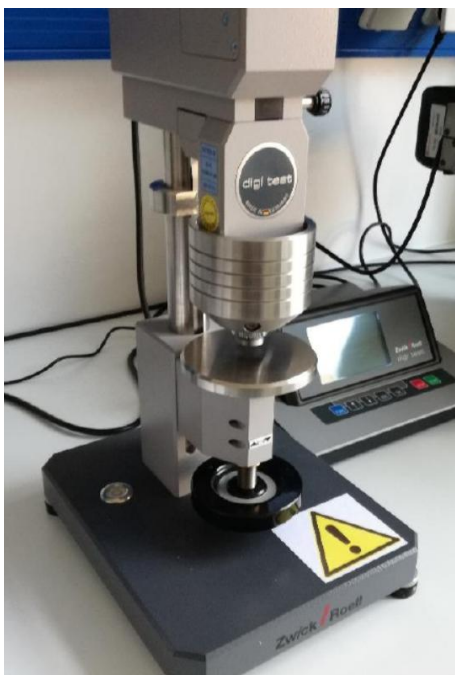
Po kondycjonowaniu zważono badane próbki i tarcze chłonne z dokładnością do 0,0001 g i wyznaczono przy pomocy grubościomierza elektronicznego ich średnią grubość z dokładnością do 0,01 mm. Umieszczono kształtkę badanego materiału pomiędzy dwiema chłonnymi tarczami LDPE w taki sposób, aby ich osie się pokryły, a zestaw tworzył panel warstwowy. Umieszczono go między dwoma szklanymi płytami. Dociążono ciężarkami o masie 5 kg na zespole tarcz i płyt do badań. Umieszczono zestaw w piecu w temperaturze $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Dla każdej próbki o-kształtki użyto świeżych chłonnych tarcz podkładowych. Aby określić postęp migracji w funkcji czasu dokonano pomiarów po czasie: 2, 4, 7 i 28 dni. Badanie migracji wykonano w układzie 1/2/1 tzn. złożony stos składał się z:

- 1 mm krążka LDPE o średnicy 60 mm,
- 2 mm krążka PVC o średnicy 50 mm,
- 1 mm krążka LDPE o średnicy 60 mm.

5.5.2. Badanie twardości Shore'a typu A

Badanie twardości PVC uplastycznionego ekoplastyfikatorem DBS przeprowadzono zgodnie z normą *PN-EN ISO 868:2005 Tworzywa sztuczne i ebonit - Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a)* oraz zastosowano wgłębnik, według normy *PN-93/C-04206*, **Rysunek 29**. Termin skala twardości Shore'a odnosi się do pomiaru twardości gumy, elastomerów i sztywnych tworzyw sztucznych. Wynalazcą był Albert F. Shore, który ok. 1915 r. opracował przyrząd nazwany

durometrem. Do materiałów miękkich stosowane są twardościomierze typu A, a typu C i D do twardych. Wyniki uzyskiwane z pomiarów prowadzonych przy użyciu różnych typów twardościomierzy nie są porównywalne, dlatego zawsze w wyniku należy podać oznaczenie wykonanego typu badania.



Rysunek 29. Oznaczenie twardości Shore'a A przy pomocy twardościomierza firmy Zwick. Zdjęcie wykonane w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

5.5.3. Wyznaczenie czasu plastyfikacji

Czas plastyfikacji polimeru PVC uplastycznionego ekoplastyfikatorem DBS wyznaczono przy użyciu plastografu EC Brabender, zintegrowanego z mieszalnikiem planetarnym P600 firmy Brabender. Mieszalnik planetarny typu P 600 przeznaczony jest do badania różnych właściwości substancji sypkich, takich jak: absorpcja cieczy, wchłanianie plastyfikatorów przez polimer czy sytkość mieszanek PVC. Używany jest także do przygotowania i badania past PVC zgodnych z normami DIN 54 800, ISO 4612. W skład całego zestawu weszły następujące elementy: mieszalnik planetarny P 600, plastograf EC, cyrkulator grzewczy, oprogramowanie WinMix (CAN) dla Windows®, program

konfiguracyjny CAN CANfig dla Windows®. Pojemność komory ugniatania wynosiła 2500 cm³, masa próbki wynosiła 400 g polimeru PVC w formie sypkiej oraz 200 g plastyfikatora. Naczynie mieszające posiada konstrukcję dwuścienną (z płaszczem termostatującym), a jego temperatura jest regulowana wodą lub olejem za pomocą termostatu obiegowego. Temperatura ściany naczynia (temperatura płaszcza) mierzona była termometrem kątowym, który końcówką czujnika może być wsuwany do prawego boku naczynia. Temperatura jest stale rejestrowana przez termoparę wkręconą w dno naczynia mieszającego. We wnętrzu naczynia mieszającego obraca się ruchem planetarnym specjalny wirnik, którego zadaniem jest wymieszanie badanego materiału. Znajdujący się na nim zgarniacz nie dopuszczał do przyklejania się materiału do ściany naczynia. We wstępnie podgrzanym naczyniu mieszającym mieszalnika planetarnego umieszczona jest pewna ilość (zwykle 400 g) polimeru w formie sypkiej, który mieszany jest na sucho. W ciągu określonego czasu dodawany jest następnie plastyfikator i kontynuowany jest proces mieszania. Zapisana przy tym krzywa momentu obrotowego/ czasu była następnie poddawana analizie i mogła być wykorzystywana w celach porównawczych.

5.5.4. Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie

Badanie wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej typ Z010TE firmy Zwick Roell, służącej do badania właściwości materiałów, w szczególności w zakresie statycznych prób rozciągania. Maszyna ogólnie umożliwia przeprowadzanie statycznych prób rozciągania, ściskania, zginania i ścinania, w zakresie obciążeń do 10 kN, zarówno przy rozciąganiu, jak i ściskaniu.

5.5.5. Oznaczenie stabilności termicznej PVC uprzednio uplastycznionego plastyfikatorem

Do pomiaru stabilności termicznej modyfikowanego PVC wykorzystano urządzenie 893 Professional Biodiesel Rancimat firmy Metrohm, naczynia reakcyjne oraz pomiarowe połączone ze sobą (maksymalnie 8 par naczyń), komputer z oprogramowaniem StabNet służącym do obsługi urządzenia, **Rysunek 30**. Po włączeniu programu StabNet, wszystkie

parametry automatycznie były przygotowane do przeprowadzenia badania stabilności termicznej w temperaturze 200 °C i przy przepływie azotu 7,2 l/h. Badanie zakończono, gdy przewodność roztworu wzrosła o 50 μ S, w wyniku degradacji PVC z wydzieleniem HCl.



Rysunek 30. Urządzenie do przeprowadzenia stabilności termicznej PVC firmy Metrohm oraz naczynia reakcyjne. Zdjęcie wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

5.6. Syntezy ekoplastyfikatorów

5.6.1. Otrzymywanie cieczy jonowej

Przygotowano trzy ILs o różnych stosunkach molowych aminy do H_2SO_4 (1:3, 1:2,7 i 1:2), nazwane później odpowiednio IL 3.0, IL 2.7 i IL 2.0. IL syntezowano poprzez reakcję trietyloaminy z ponadekwimolarnymi (1:2,7, 1:3, 1:2) ilościami kwasu siarkowego(VI). IL była użyta jako kwasowy katalizator i rozpuszczalnik w docelowych syntezach ekoplastyfikatorów.

Wstępnie trietyloaminę (25,30 g, 0,25 mola) i wodny roztwór kwasu siarkowego(VI) (10%wag. wody) (IL 3.0: 74,2 g; IL 2.7: 66,8 g; IL 2.0: 49,5 g) powoli dodawano kroplami do reaktora płaszczowego (250 ml) wyposażonego w termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne, utrzymując temperaturę 40 °C (7 Hz, 20 min). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 60 min. Następnie odparowano wodę i IL wysuszono w wysokiej próżni (80 °C, 10^{-2} mbar, 720 min). Otrzymana IL była bezbarwną cieczą o wydajności 98%.

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8,95 (s, 1H), 7,51 (bs, 5H), 3,07 (q, 6H, $J = 6,4$ Hz), 1,15 (t, 9H, $J = 7,9$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO) δ 48,02, 12,20.

We wstępnych badaniach wybrano odpowiednią strukturę IL do syntez diestrów kwasu bursztynowego i adypinowego. Kwasowe IL Brønsteda zsyntetyzowano zgodnie z opisem w następujących stosunkach molowych: 1:2,0, 1:2,7 i 1:3,0. Do mieszaniny reakcyjnej dodano wodę, aby umożliwić odprowadzenie ciepła z egzotermicznej reakcji kwasowo-zasadowej.^{117,122} Uzyskane wyniki wykazały, że wszystkie trzy ILs były prawie tak samo aktywne w syntezie bursztynianu dibutyli. Zaobserwowano jedynie niewielkie różnice w przebiegu reakcji dla bursztynianu di(2-etyloheksylu) (DEHSn). Wszystkie badane ILs charakteryzowały się dobrą stabilnością termiczną > 200 °C, co czyni je odpowiednimi do tej reakcji.¹¹² Do estryfikacji kwasu bursztynowego i kwasu adypinowego wybrano IL 2.7, która jest wystarczająco hydrofilowa, aby zapewnić wydajne rozdzielanie faz, wystarczająco kwasowa, aby osiągnąć wysoką aktywność i stabilna podczas mieszania w temperaturze 70 °C. Natomiast do estryfikacji kwasu sebacynowego zastosowano IL 3.0. Do badań nad otrzymywaniem DBS syntezowano katalizator na bieżąco. Synteza polegała na ostrożnym wkropleniu kwasu siarkowego(VI) do trietyloaminy w stosunku molowym 3:1. Temperaturę mieszaniny podczas syntezy kontrolowano, aby nie przekroczyła 40 °C. Mieszanie prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml z mieszadłem magnetycznym umieszczonej w łaźni wodnej. Zastosowano obroty 500 rpm. Po wkropleniu wymaganej ilości kwasu siarkowego(VI), całość mieszano przez 30 min, z chłodzeniem mieszaniny reakcyjnej.

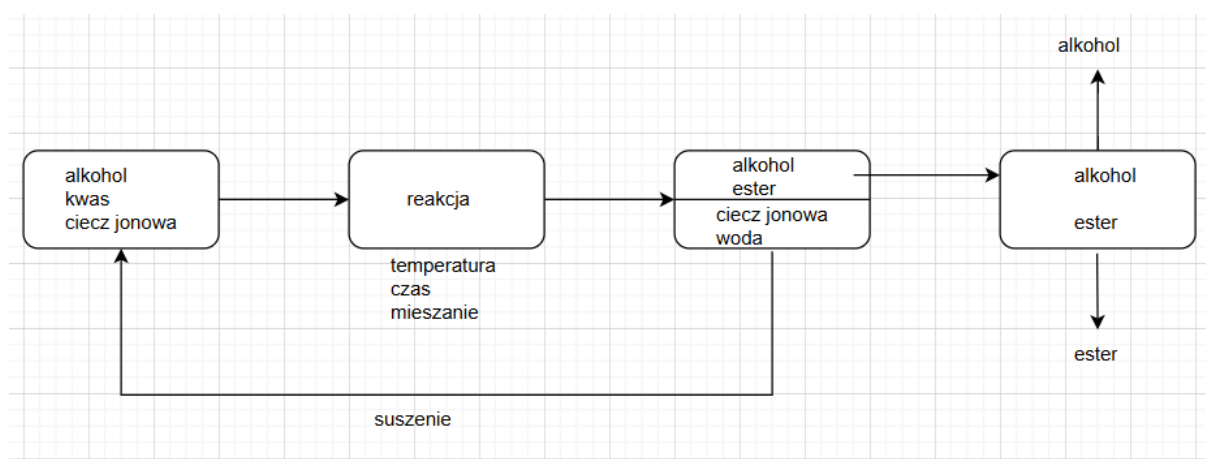
5.6.2. Odzysk cieczy jonowej

W celu sprawdzenia stabilności operacyjnej przeprowadzono badanie odzysku katalizatora. IL przetestowano w dziesięciu kolejnych cyklach syntezy DEHSn i DEHA. Po każdym cyklu mieszanina dwufazowa po reakcji była oddzielana, dolna faza (głównie zawierająca IL) była suszona na wyparce obrotowej i używana w następnym cyklu. Górna warstwa zawierająca ester była rozpuszczana w acetonitrylu i analizowana przy użyciu GC-FID. Odsetek odzysku cieczy jonowej był wysoki (99%), podczas gdy kolor IL nie zmienił się widocznie po 10 cyklach.

5.6.3. Otrzymywanie ekoplastyfikatorów

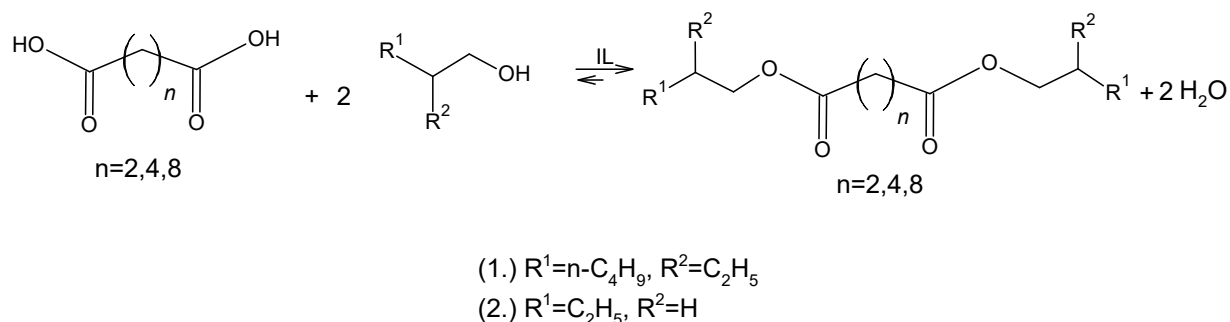
Synteza ekoplastyfikatorów – estrów kwasu sebacynowego, bursztynowego i adypinowego, polegała na reakcji estryfikacji z wykorzystaniem protoczeczy jonowej jako katalizatora. Przeprowadzone eksperymenty posłużyły do wytypowania korzystnych warunków prowadzenia reakcji. Przebadano wpływ temperatury, stosunku reagentów, ilości katalizatora i intensywności mieszania na przebieg reakcji. Reakcja estryfikacji Fischera-Speiera jest równowagowa. Z tego powodu postęp reakcji limitowany jest różnymi czynnikami. Aby przesunąć równowagę w kierunku tworzenia się produktu zastosowano nadmiar alkoholu oraz odbiór wody poprzez IL, która była także katalizatorem. Na **Rysunku 31.** przedstawiono schemat blokowy procesu estryfikacji, zastosowanej w badaniach nad otrzymaniem ekoplastyfikatorów. Tworzył się dwufazowy układ reakcyjny. IL i powstająca woda nie mieszały się z powstającym produktem – estrem. Natomiast w przypadku 6-krotnego molowego nadmiaru alkoholu względem kwasu sebacynowego zaobserwowano trudności z powstawaniem odrębnych faz, z uwagi na zbyt dużą ilość alkoholu.

W pierwszym etapie alkohol, kwas i IL umieszczono w kolbie. Alkohol i kwas częściowo mieszają się z IL. Podwyższona temperatura, intensywne mieszanie i rozdzielanie fazy estrów/IL napędzają reakcję estryfikacji. Po zakończeniu reakcji rozdzielane są dwie fazy. Faza IL po wysuszeniu daje czyste ILs, które można wykorzystać w następnym procesie. Górna warstwa jest dalej przetwarzana w celu uzyskania końcowego estru. Destylowany alkohol może być ponownie wykorzystany.



Rysunek 31. Schemat blokowy estryfikacji zastosowanej w badaniach nad syntezą ekoplastyfikatorów

Reakcje modelowe otrzymywania ekoplastyfikatorów przedstawiono na **Rysunku 32**. Eksperymenty polegały na estryfikacji odpowiedniego kwasu butan-1-olem lub 2-etyloheksan-1-olem, podczas której dochodzi do eliminacji wody.



Rysunek 32. Estryfikacja kwasu bursztynowego, adypinowego i sebacynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem.

5.6.4. Wydzielanie otrzymanych estrów

Istotą zastosowania kwasowych ILs jako katalizatorów reakcji estryfikacji jest dwufazowy układ reakcyjny. Oprócz dobrej aktywności katalitycznej wynikającej z wysokiej kwasowości, wodorosiarczanowe ciecze jonowe umożliwiają również osiągnięcie prawie 100% wydajności estru na skutek pochłaniania wody tworzącej się jako produkt uboczny. Stanowi to duże usprawnienie produkcji, biorąc pod uwagę nie tylko etap syntezy, ale również etap izolacji wytworzonych estrów. W przypadku procesu, w trakcie którego przereaguje cały kwas karboksylowy, mieszanina poreakcyjna zawiera w jednej z faz (górnej) ester oraz nadmiar alkoholu z niewielką ilością cieczy jonowej. Natomiast druga faza (dolna) to IL i woda wygenerowana w czasie trwania estryfikacji.

Opracowano metodę wydzielania zsyntezowanego ekoplastyfikatora. Pierwszą operacją procedury izolacji było rozdzielenie faz mieszaniny poreakcyjnej. Najpierw oddzielono dolną fazę zawierającą IL i wodę. Następnie górną warstwę, która składała się z produktu głównego, nieprzereagowanego alkoholu i śladowych ilości katalizatora lub produktów pośrednich, poddano kilkukrotnej ekstrakcji niewielkimi porcjami heksanu

(20 ml) i wody (3 × 20 ml). Dodatkowo przemyto nasyconym wodnym roztworem NaHCO₃ (10 ml), aby usunąć ślady kwasowej IL. Mieszaninę suszono wykorzystując środek suszący (bezwodny MgSO₄), który po kilku minutach odsączono lub mieszaninę zagęszczono za pomocą rotacyjnego parownika. Następnie zebrano otrzymaną tak mieszaninę zawierającą ester, alkohol oraz heksan i poddano destylacji, w wyniku której otrzymano ester. Alkohol usunięto przez destylację próżniową w temperaturze 63–65 °C (10 mmHg) w przypadku 2-etyloheksan-1-olu i 115–118 °C (760 mmHg) w przypadku butan-1-olu.

5.7. Przygotowanie kompozytów PVC

Kolejnym krokiem wdrożeniowego projektu doktorskiego było przetestowanie wybranego ekoplastyfikatora DBS w laboratoryjnym procesie przetwórczym. W skład optymalizacji badań przetwórczych wchodziło:

- przygotowanie mieszanki typu „*dry-blend*” w układzie: polimer, plastyfikator, stabilizator termiczny, kreda w wytypowanej recepturze,
- wytlóczenie otrzymanej mieszanki oraz zgranulowanie produktu przy zoptymalizowanych parametrach wytłaczania,
- sprasowanie pomocniczych arkuszy LDPE oraz sprasowanie kompozytów PVC przy zoptymalizowanych parametrach sprasowania.

5.7.1. Przygotowanie mieszanki typu „*dry-blend*”

Założeniem było otrzymanie 1800 g mieszanki podczas jednej szarży, wykorzystując następujące składniki: polimer PVC, otrzymany plastyfikator DBS, dodatek stabilizujący, wypełniacz kredowy. Do badań użyto surowców powszechnie używanych w przetwórstwie PVC-s i ogólnie dostępnych. Głównym składnikiem mieszanki był polimer PVC-S70 o wzorze chemicznym (C₂H₃Cl)_n. Podane przez producenta dane identyfikują zastosowanie poli(chloru winylu) używanego jako surowca w przemyśle przetwórczym tworzyw sztucznych, **Tabela 12**. Opierając się na danych przetwórczych opracowano recepturę, przedstawioną w **Tabeli 13**.

Tabela 12. Podstawowe właściwości fizykochemiczne zastosowanego polimeru PVC, gwarantowane przez producenta

Wygląd	biały proszek
Zapach	bez zapachu
Punkt mięknięcia	ok.80 °C
Temperatura rozkładu	> 100 °C
Indeks tlenowy	0,45, pali się tylko w płomieniu
Rozpuszczalność	nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w: cykloheksanonie, tetrahydrofuranie, dichloroetylenie, nitrobenzenie, dimetyloformamidzie, ketonach, dioksanie

Tabela 13. Opracowana receptura mieszanki typu dry-blend

składnik	masa [g]	części wagowe PHR
PVC	1094	100
plastyfiktor	547	50
stabilizator	49	4,5
kreda	109	10



Rysunek 33. Mieszalnik Scientific LABTECH ENGINEERING LMX5-S-VSFI oraz LCM-12. Zdjęcie wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

Na **Rysunku 33.** przedstawiono zespół dwóch mieszalników. Mieszalnik „górny”, potocznie zwany gorącym, jest mieszalnikiem, w którym odbywa się proces otrzymywania mieszanek. Dolny jest mieszalnikiem tzw. „zimnym”, czyli chłodzącym uzyskaną mieszanę. Proces otrzymywania mieszanki „dry-blend” miał dwa podstawowe parametry: prędkość obrotową mieszadła oraz temperaturę mieszanki, wytworzoną poprzez tarcie mieszadła o zadozowane surowce. Dodatkowym parametrem, równie istotnym, były opory, jakie powodowała mieszanka obracającemu się mieszadłu. Jest to nic innego jak moment obrotowy potrzebny na pokonanie oporów mieszanki przy stałej prędkości obrotowej mieszadła. Wartość ta zmieniała się w miarę wzrostu lepkości mieszanki, co potwierdzało zachodzący proces plastyfikacji polimeru PVC. Na podstawie kilku prób, opracowano warunki uzyskiwania mieszanki badawczej, którą poddano dalszym laboratoryjnym procesom przetwórczym, w celu oceny właściwości użytkowych otrzymanego ekoplastyfikatora DBS. Wzorowano się faktycznym procesem przetwórczym/produkcyjnym oraz danymi literaturowymi. W **Tabeli 14.** opisano parametry procesu mieszania.

Tabela 14. Opis procesu wytwarzania mieszanki typu dry-blend wraz z parametrami mieszalnika

etap	wprowadzone substancje	parametry mieszalnika
krok 1.	polimer PVC + stabilizator	podgrzewanie do temperatury 80°C, przy 2500 obrotów/min.
krok 2.	Plastyfikator	wprowadzenie plastyfikatora przy 80°C, dalsze podgrzewanie do 95°C przy 1800 obrotów/min.
krok 3.	Kreda	wprowadzenie kredy przy 95°C, podgrzewanie do temperatury 110°C przy 1800 obrotów/min.
krok 4.	zrzut gorącej mieszanki do zimnego mieszalnika, w celu wychłodzenia	zatrzymanie mieszaniny
krok 5.	w mieszalniku chłodzącym produkt przebywał 10 minut	przy obrotach mieszaniny 750 obrotów/min.
krok 6.	nastąpił rozładunek	zatrzymanie mieszaniny

Podczas mieszania zauważono następujące procesy: dla zakresu temperatur do 80 °C w mieszalniku zachodził tylko proces grzania mieszanki PVC ze stabilizatorem termicznym do osiągnięcia wymaganej temperatury, w której dozowano plastyfikator. Podgrzewanie odbywało się tylko przy udziale obracającego się mieszaniny. W zakresie temperatur od 80 °C do 95°C – w temperaturze 80°C podano plastyfikator. Wraz ze wzrostem temperatury wzrastała także lepkość mieszanki. Było to wynikiem wchłaniania plastyfikatora przez polimer PVC, który zwiększał swoją objętość, równocześnie tworząc w początkowej fazie większe aglomeraty. Wraz z dalszym wzrostem temperatury zauważono wzrost oporów mieszania. Świadczy to o zachodzącym procesie plastyfikacji ziarna. W końcowej fazie tego etapu zarejestrowano nieznaczny spadek momentu obrotowego, co oznaczało, że należało przejść do kolejnego etapu i podania wypełniacza – kredy. W temperaturze 95°C została

podana kreda. Skutkowało to „osuszeniem” mieszanki – większe aglomeracje zlepionych ziaren, uległy rozpadowi tworząc właściwą mieszanę. W tym zakresie również nastąpił wzrost oporów mieszania. Było to wynikiem podania kolejnego surowca jakim jest kreda, co zwiększyło masę całej mieszanki. Sam rozpad większych aglomeracji ziaren na właściwą postać mieszanki *dry-blend* (dużo drobniejsze skupiska ziaren, dużo ziaren pojedynczych) również skutkowało wzrostem oporów mieszania. W zakresie temperatur od 105 °C do 110 °C – nastąpił nieznaczny spadek oporów na mieszadle. Proces plastyfikacji PVC dobiegł końca, mieszanka uzyskała docelową postać i proces na tym etapie został zakończony. W początkowej fazie mieszania, do momentu podania wypełniacza, należało zwrócić szczególną uwagę na proces osadzania się mieszanki na ścianie mieszalnika. Zjawisko to prowadziło do nierównego rozkładu temperatur w przygotowywanej mieszance, co z kolei prowadziło do uzyskania niejednorodnego produktu, pod względem stopnia plastyfikacji polimeru. Mogło to mieć duży, negatywny wpływ na wyniki badań. Gotową mieszanę pozostawiono na 24 h. Następnie przystąpiono do wytłoczenia i zgranulowania produktu.

5.7.2. Wytłaczanie i granulacja

Wytłaczanie tworzyw sztucznych jest procesem technologicznym, wytwarzania długich elementów z tworzyw sztucznych (półproduktów lub gotowych wyrobów). W trakcie procesu wytłaczania w układzie uplastyczniającym wytłaczarki, tworzywo sztuczne w postaci płynnej przechodzi przez kanał o odpowiednim profilu. W głowicy pod ciśnieniem formowany jest wyrób. Po wychłodzeniu wytłoczka jest cięta na wymiar lub nawijana na bęben. Wyroby są najczęściej produkowane z termoplastów i elastomerów wulkanizujących. Technologia jest idealna do skalowania oraz produkcję masową, gdzie produkowane wyroby są większych rozmiarów, co umożliwia powtarzalność produkcji. Na **Rysunku 34**, przedstawiono zdjęcia elementów wykorzystywanej wytłaczarki.

A)



B)



C)



Rysunek 34. A) Wanna chłodząca, B) Wytłaczanie mieszanki „dry-blend”, C) linia do granulacji firmy ZAMAK MERCATOR z wytłaczarką dwuślimakową RES-2P/24A i granulatorem. Zdjęcia wykonane w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

W celu otrzymania produktu tj. próbki o pożądanej jakości, należało zoptymalizować: parametry wytłaczania i granulacji kompozytu, określenie optymalnego rozkładu i wielkości temperatur w strefach grzewczych cylindra wytłaczarki, temperaturę zasypu mieszanki dry-blend do wytłaczarki, temperaturę głowicy z uwzględnieniem braku chłodzenia tego elementu, prędkość wytłaczania, czyli określenie optymalnego czasu przebywania mieszanki w nagrzanych strefach cylindra wytłaczarki, granulator w funkcji prędkości liniowej wytłaczanej nici PVC, w celu otrzymania odpowiedniej wielkości granulek. Podczas tego procesu kontrola temperatury i czasu przebywania jest kluczowa. Nieodpowiednia temperatura lub zbyt długi czas wytłaczania mogą prowadzić do wadliwego produktu końcowego,

Tabela 16. Parametry wytłaczania na panelu sterującym wytłaczarką

temperatura zasypu [°C]	obroty [rpm]	ciśnienie [bar]	obciążenie [%]	moment obrotowy [Nm]
40,5	35	25	14	52

W konsekwencji otrzymano nić PVC o odpowiedniej jakości. Posiadała odpowiednią barwę jasnobeżową, bardzo zbliżoną do koloru mieszanki. Przekrój nici, jak i jej powierzchnia były jednorodne, bez zarysowań o gładkich powierzchniach. Granulat z tak przetworzonej mieszanki był odpowiednim materiałem do dalszej obróbki i badań laboratoryjnych.

5.7.3. Sprasowanie granulatu

Sprasowanie granulatu uplastycznionego polimeru PVC przy pomocy DBS oraz sprasowanie pomocniczych płyt LDPE, wykonano przy użyciu dedykowanej do tego celu prasy hydraulicznej Scientific firmy LabTech Engineering Company LTD, o maksymalnym ciśnieniu 160 bar, **Rysunek 36**. W celu otrzymania elastycznej wypraski o pożądanej jakości należało zoptymalizować: temperaturę dla obu stref ściskania podczas grzania i chłodzenia w trakcie procesu prasowania oraz czas prasowania na gorąco i czas chłodzenia, **Tabela 17**.

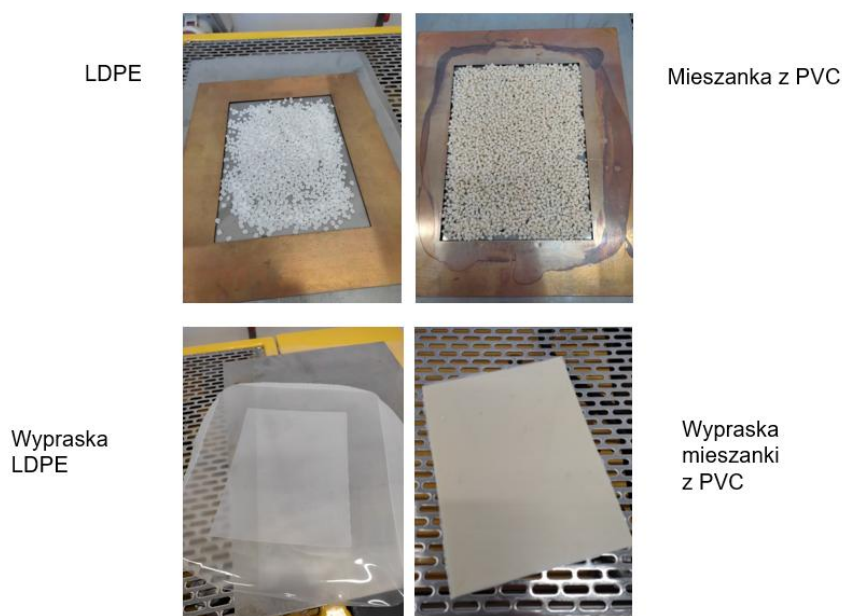


Rysunek 36. Prasa hydrauliczna Scientific firmy LabTech Engineering Company LTD Zdjęcie wykonane w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

Zestaw do prasowania składał się z następujących warstw: metalowej płyty, folii zabezpieczającej, miedzianej ramki o odpowiedniej grubości, wewnątrz której znajdował się granulat polimeru (w ilości, która pozwoli przykryć całą powierzchnię), następnie ponownie folii zabezpieczającej i metalowej płyty, **Rysunek 37**.

Tabela 17. Zoptymalizowane parametry procesu prasowania tworzywa sztucznego

	LDPE	uplastyczniony PVC-DBS
grubość miedzianej formy [mm]	1	2
naważka [g]	50	120
czas grzania podczas prasowania [s]	16	180
czas chłodzenia podczas prasowania [s]	180	225
temperatura prasowania [°C]	160	170



Rysunek 37. Zdjęcia przedstawiają granulaty przed procesem prasowania oraz otrzymane wypraski. Zdjęcia wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

Kondycjonowanie próbek przed badaniami fizykochemicznymi zostało zrealizowane przy użyciu komory klimatycznej firmy BINDER, typ KBF P240 utrzymującej jednorodne warunki klimatyczne. Próbki kondycjonowano w komorze w temperaturze 23 °C oraz wilgotności 50% RH.

5.8. Wyniki badań

Otrzymano bursztyniany i adypiniany dialkilu z wysoką wydajnością (99%) i selektywnością (>99%), w łagodnych warunkach reakcji, w temperaturze 70–80 °C i przy użyciu 4:1 stosunku molowego alkoholu do kwasu i 15 mol% katalizatora IL 2.7. Katalizator został poddany recyklingowi 10 razy bez żadnej utraty aktywności. Synteza DBS osiągnęła wydajność >99%, w zoptymalizowanych warunkach (temperatura $\geq 90^{\circ}\text{C}$, 15 mol % katalizatora IL 3.0, stosunek BuOH do kwasu sebacynowego 4:1, w czasie 2 h). Wydajność i konwersję obliczono na podstawie krzywej kalibracyjnej przygotowanej dla produktu głównego. Eksperymenty przeprowadzono w trzech powtórzeniach, a błędy obliczono jako odchylenia standardowe.

DEHSn otrzymano z wydajnością 82% (5,68 g) jako bezbarwną ciecz. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,01 (m, 4H), 2,63 (s, 4H), 1,55 (m, 2H), 1,32 (m, 12H), 0,89 (m, 12H). Bursztynian di-*n*-butylu (DBSn) otrzymano z wydajnością 83% (3,98 g) jako bezbarwną ciecz. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,09 (t, 4H, $J = 6,69$ Hz), 2,62 (s, 4H), 1,61 (dt, 4H, $J_1 = 6,77$ Hz, $J_2 = 14,66$ Hz), 1,38 (m, 4H), 0,93 (t, 6H, $J = 7,38$ Hz). DEHA otrzymano z wydajnością 91% (4,93 g) w postaci bezbarwnej cieczy. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3,99 (m, 4H), 2,33 (s, 4H), 1,67 (m, 4H), 1,56 (m, 2H), 1,53 (m, 4H), 1,33 (m, 12H), 0,89 (m, 12H). DBA otrzymano z wydajnością 89% (3,56 g) w postaci bezbarwnej cieczy. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,05 (m, 4H), 2,33 (m, 4H), 1,59 (m, 8H), 1,35 (m, 4H), 0,89 (m, 6H).

5.8.1. Otrzymywanie estru kwasu sebacynowego

Głównym produktem estryfikacji Fischera prowadzonej z SA i-butanolem jest sebacynian di-(*n*-)butylu, produktem pośrednim sebacynian mono-(*n*-)butylu, a produktem

ubocznym wodą. Może tworzyć się także produkt niepożądany jakim jest siarczan(VI) butylu. W reakcjach modelowych stosowano stałą ilość kwasu sebacynowego 2,00g, *n*-dekanu 0,20g, natomiast ilość alkoholu oraz katalizatora była zmienna. Estry syntezowano w kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml, wyposażonym w chłodnicę zwrotną, sondę temperaturową, łąźnię olejową i mieszadło magnetyczne. Badania nad syntezą estru sebacynianu di-(*n*-)butylu z wykorzystaniem cieczy jonowej jako katalizatora przeprowadzono w następujących warunkach: temperatura 50 °C, 70 °C, 90 °C, 110 °C, czas 1, 2, 3, 4 h, udział cieczy jonowej jako katalizatora 15% mol oraz 30% mol względem kwasu sebacynowego, przy 2-, 4-, 6-krotnym molowym nadmiarze alkoholu względem kwasu sebacynowego. W **Tabeli 18.** zamieszczono zestawienie używanych ilości substratów do doświadczeń laboratoryjnych.

Tabela 18. Zestawienie używanych ilości SA i butan-1-olu do reakcji estryfikacji

Substraty	Masa molowa [g/mol]	Liczba moli [mol]	Masa [g]
kwas sebacynowy	202,25	0,0099	2,0000
butan-1-ol	74,12	0,0198	1,4637
		0,0396	2,9274
		0,0593	4,3907

Każdorazowo, po skończonej syntezie, dodawano do mieszaniny reakcyjnej *n*-dekan jako wzorzec wewnętrzny. Całość homogenizowano w acetonitrylu. Zastosowana metoda prowadzenia syntez wynikała z konieczności analizy pobranych próbek metodą GC. Nie uzyskano powtarzalnych wyników w przypadku dodawania wzorca bezpośrednio do reakcji. Jako przyczynę tego problemu zidentyfikowano dodatek wzorca wewnętrznego (*n*-dekan), który niekorzystnie wpływa na liczbę faz układu reakcyjnego w połączeniu z butanolem.

Opracowaną krzywą opisano równaniem regresji liniowej $y=0,773699x+0,125108$ oraz współczynnikiem korelacji $R^2=0,99987$. Wykorzystując wykonane krzywe kalibracyjne obliczono stężenia produktów w analizowanych mieszaninach reakcyjnych oraz ich wydajności. Warunki prowadzenia analiz na chromatografie gazowej: temperatura

dozownika 220 °C, temperatura detektora 280 °C, gaz nośny hel 221,43 ml/min, gazy do spalań to wodór 30 ml/min. i powietrze 400 ml/min. W powyższych warunkach czasy retencji *n*-BuOH, *n*-dekanu i DBS wynosiły odpowiednio 1,921, 4,801 i 10,568 min.

5.8.1.1. Badanie wpływu mieszania na postęp reakcji

Cechą charakterystyczną realizowanego procesu był dwufazowy układ reakcyjny, w związku z czym istotne było ustalenie odpowiedniej szybkości mieszania, która zapewni prowadzenie reakcji w obszarze kinetycznym. Wydajność estru nie powinna zależeć od intensywności mieszania, ponieważ świadczyłoby to o tym, że parametrem limitującym szybkość reakcji jest dyfuzja składników mieszaniny reakcyjnej, co z kolei uniemożliwiłoby przeprowadzenie analizy wpływu innych czynników. W celu określenia odpowiedniej szybkości dla reakcji modelowej, przeprowadzono eksperymenty stosując różną szybkość mieszania: 500, 1000, 1200 rpm, **Tabela 19**. Intensywność mieszania kontrolowano za pomocą mieszadła magnetycznego. Badania przeprowadzono przy następujących warunkach reakcji: *n*-BuOH:SA = 6:1 mol (*n*-BuOH = 4,3907 g, SA = 2,0000 g), 15% mol. katalizatora (3,0) IL/mol SA, T = 110°C, t = 120 min.

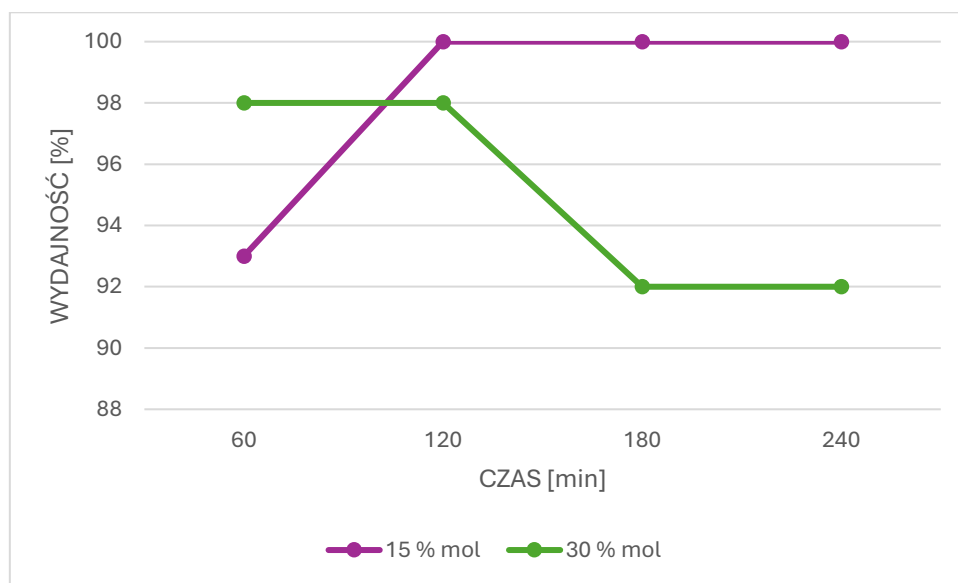
Tabela 19. Wpływ intensywności mieszania na wydajność otrzymywania DBS.

Intensywność mieszania [rpm]	Wydajność [%]
500	75
1000	100
1200	100

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że przy prędkości mieszania 1000 i 1200 rpm, reakcja chemiczna jest etapem limitującym, a proces przebiega w obszarze kinetycznym. Obliczone dla nich wydajności są identyczne. Prędkość 500 rpm nie jest wystarczająca, aby przezwyciężyć opory dyfuzyjne, które występują w badanym układzie reakcyjnym. W związku z tym, kolejne eksperymenty prowadzono przy intensywności mieszania 1000 rpm.

5.8.1.2. Badanie wpływu ilości katalizatora na przebieg reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem

Kolejnym czynnikiem, którego wpływ zbadano była ilość stosowanego katalizatora IL. Ze względu na innowacyjny układ reakcyjny, w którym IL oprócz funkcji katalitycznej, pełni również rolę absorbenta wody, istotne jest określenie ilości jaką należy użyć, aby zapewnić jak największą efektywność syntezy. Przeprowadzone eksperymenty miały na celu wytypowanie ilości IL, która pozwoli otrzymać produkt główny, z jak najwyższą wydajnością i w jak najkrótszym czasie. W badaniach sprawdzono 15 i 30% molowych katalizatora w odniesieniu do ilości użytego kwasu sebacynowego. Na **Rysunku 38.** przedstawiono wpływ ilości katalizatora na postęp reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem.

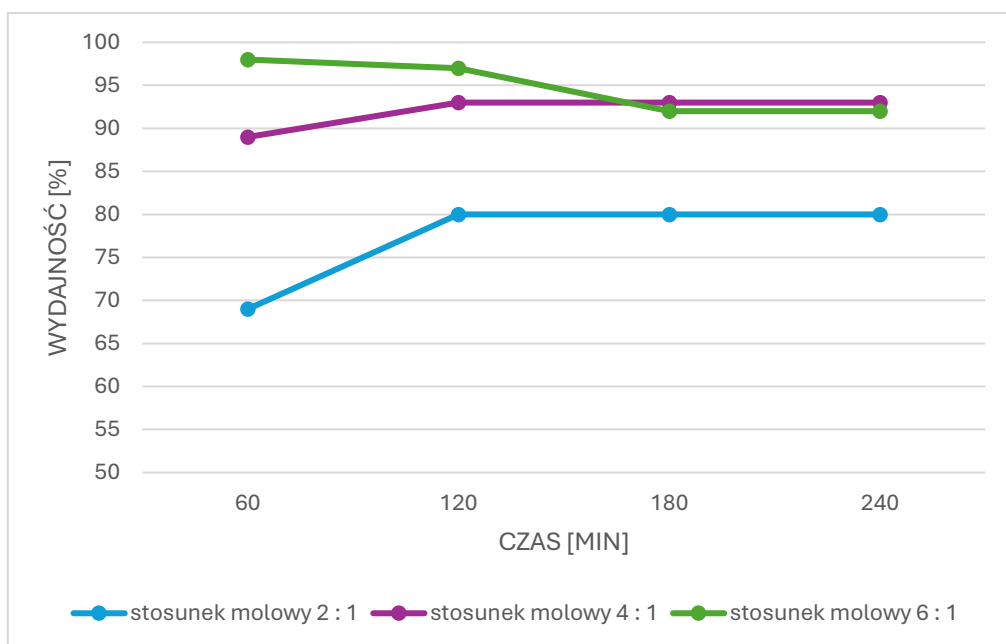


Rysunek 38. Wpływ ilości katalizatora IL 3.0 na postęp reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem. Warunki reakcji modelowej: $n\text{-BuOH:SA} = 6:1$ mol. ($n\text{-BuOH} = 4,3907$ g, $SA = 2,0000$ g), $T = 110$ °C, 1000 rpm. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Linie na wykresie służą tylko i wyłącznie zobrazowaniu tendencji/przebiegów. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników

Z analizy wykresu wynika, że zarówno zastosowanie 15% mol. i 30% mol. cieczy jonowej względem kwasu sebacynowego, pozwala osiągnąć wysoką wydajność sebacynianu di-(*n*)-butylu 98-100%.

5.8.1.3. Badanie wpływu stosunku molowego reagentów na przebieg reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem

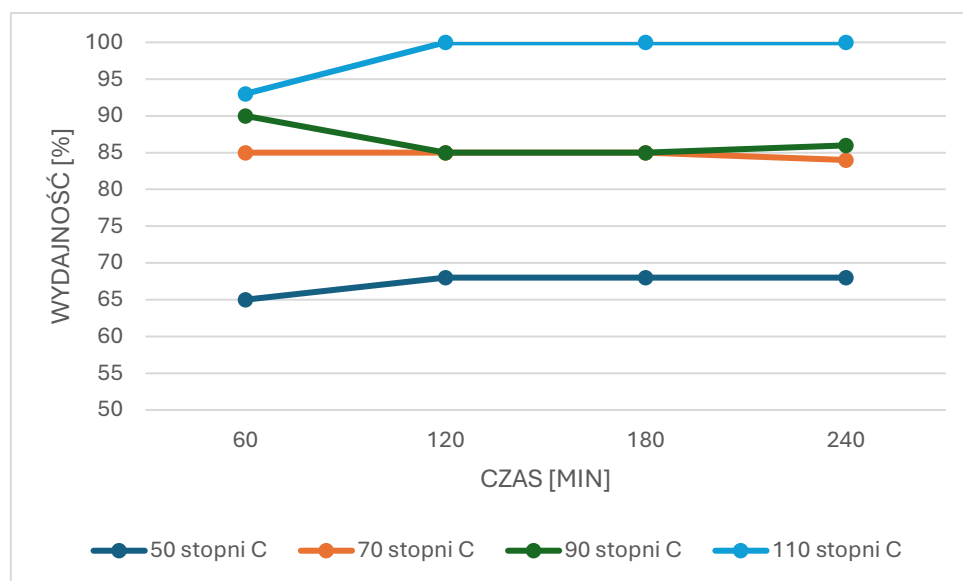
Badana reakcja estryfikacji jest odwracalna, dlatego użycie substratów w ilościach stechiometrycznych może prowadzić do ustalenia się stanu równowagi, w wyniku którego nie można uzyskać pełnej konwersji reagentów. Przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia się produktów realizuje się na kilka sposobów. W przypadku estryfikacji stosuje się najczęściej nadmiar jednego z substratów (alkoholu) i/lub odbiór jednego z produktów – estru lub wody. Poddawany badaniom układ reakcyjny zapewnia przesunięcie punktu równowagowego zarówno w związku z występowaniem dwóch faz, jak i ze względu na zastosowanie nadmiaru alkoholu w stosunku do kwasu karboksylowego. Sprawdzono wpływ stosunku molowego substratów na przebieg reakcji modelowej. Kwas sebacynowy jest kwasem dikarboksylowym, dlatego jego estryfikacja wymaga 2 ekwiwalentów butan-1-olu, aby zachować stechiometrię reakcji. Z tego powodu przeprowadzono eksperymenty używając stosunków molowych $n\text{-BuOH:SA} = 2:1, 4:1, 6:1$. Na **Rysunku 39.** przedstawiono wpływ stosunku molowego reagentów na przebieg reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem. Po przeanalizowaniu danych, najkorzystniejszy postęp reakcji spośród sprawdzonych stosunków reagentów zarejestrowano dla 6-krotnego molowego stosunku $n\text{-BuOH}$ do SA 6:1.



Rysunek 39. Wpływ stosunku molowego reagentów na przebieg reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem. Warunki reakcji modelowej: SA: 2 g, 30% mol. kat. (3,0) IL/mol., $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1000 rpm. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Linie na wykresie służą tylko i wyłącznie zobrazowaniu tendencji/przebiegów. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników

5.8.1.4. Badanie wpływu temperatury na przebieg reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem

W modelowej reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem zbadano wpływ temperatury na postęp reakcji. Reakcje przeprowadzono w temperaturach: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, których wyniki przedstawiono na **Rysunku 40.**, stwierdzono, że 100% wydajność estru można uzyskać prowadząc reakcję przez 120 min. w temperaturze $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Natomiast już po czasie 60 min. odnotowano wysoką wydajność powyżej 90% w temperaturze $\geq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obniżenie temperatury miało niekorzystny wpływ na przebieg reakcji. Wpływ temperatury na postęp reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem przedstawiono na **Rysunku nr 40.**



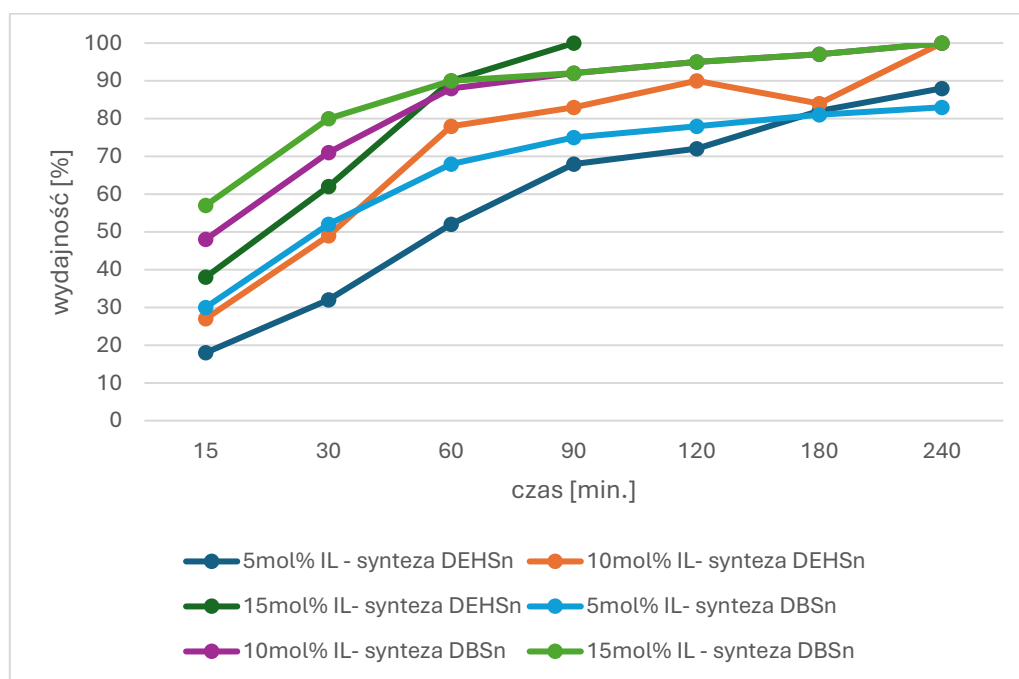
Rysunek 40. Wpływ temperatury na postęp reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem. Warunki reakcji: $n\text{-BuOH:SA} = 6:1$ mol. ($n\text{-BuOH} = 4,3907$ g, $SA = 2,0000$ g), 15% mol. kat. (3,0) IL/mol. SA, 1000 rpm. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Linie na wykresie służą tylko i wyłącznie zobrazowaniu tendencji/przebiegów. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników

5.8.2. Otrzymywanie estrów kwasu bursztynowego

W celu zbadania postępu reakcji estryfikacji kwasu bursztynowego wybranymi alkoholami, przeprowadzono serię eksperymentów. Eksperymenty przeprowadzono w kolbie okrągłodennej (25 ml), wyposażonej w chłodnicę zwrotną, sondę temperaturową, łąźnię olejową i mieszadło magnetyczne. W zależności od eksperymentu, odpowiednią ilość kwasu bursztynowego (2,00 g), alkoholu (stosunek molowy 2:1–5:1 do kwasu) i IL (5–30 mol% do kwasu bursztynowego), umieszczono w kolbie i zastosowano następujące warunki: temperatura 40–80 °C przez 60–240 min., mieszanie z prędkością 1000 obr./min. Badania przeprowadzono stosując różne IL (IL 3,0; IL 2,7 i IL 2,0). Po zhomogenizowaniu mieszaniny reakcyjnej z 4 ml acetonitrylu i dodaniu 0,3 g *n*-dekanu jako wzorca wewnętrznego, pobrano 40 µl roztworu, rozpuszczono w 1,5 ml acetonitrylu i przeanalizowano za pomocą GC-FID.

5.8.2.1. Badanie wpływu ilości katalizatora na przebieg reakcji estryfikacji kwasu bursztynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem

W kolejnym kroku zbadano wpływ ilości cieczy jonowej 2.7, w zakresie od 5 do 30% mol/mol kwasu bursztynowego, na syntezę DBSn i DEHSn. Wyniki wykazały, że 5 mol% IL było niewystarczające, aby pokonać równowagę estryfikacji, a wydajność estrów była niska, około $85 \pm 3\%$. Większe ilości IL (powyżej 10 mol%) są wystarczające, aby uzyskać prawie stechiometryczne ilości estrów, po odpowiednim czasie (90–240 min). Czasy reakcji są na ogół krótsze dla estrów di(2-etyloheksylu) ze względu na wyższą lipofilowość powstających estrów i w konsekwencji, niższą mieszalność fazową. W wyniku tych badań wybrano 15 mol% jako optymalną ilość IL do dalszych eksperymentów. Na **Rysunku 41**, przedstawiono wyniki wpływu ilości katalizatora na przebieg reakcji estryfikacji kwasu bursztynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem.

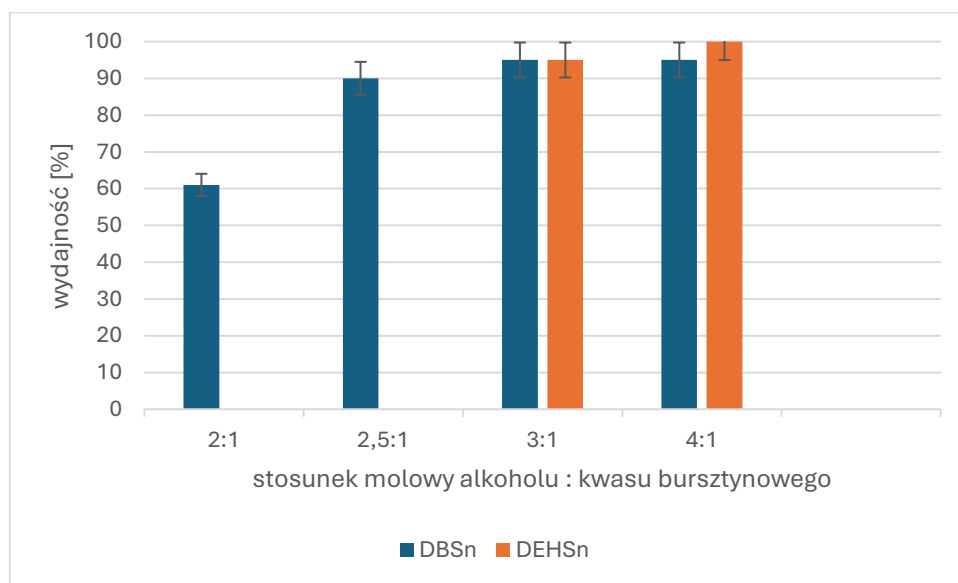


Rysunek 41. Wpływ ilości katalizatora na przebieg reakcji estryfikacji kwasu bursztynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem. Warunki reakcji: stosunek alkoholu do kwasu bursztynowego 4:1 mola, temperatura reakcji 70°C, 17 Hz. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Linie na wykresie służą tylko i wyłącznie

zobrazowaniu tendencji/przebiegów. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników

5.8.2.2. Badanie wpływu stosunku molowego reagentów na przebieg reakcji estryfikacji kwasu bursztynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem

Ważnym parametrem, który może wpływać na wydajność reakcji estryfikacji, jest proporcja alkoholu. Aby sprawdzić, jak wpłynie to na reakcję, badano nadmiary od 2 do 5 moli alkoholu na 1 mol kwasu bursztynowego. Wyniki wykazały, że zwiększający się nadmiar alkoholu wpływał na wydajność reakcji, ale tylko do pewnego stopnia. Jest to wyraźnie widoczne w przypadku bursztynianu dibutylu (niebieskie paski, **Rysunek 42.**), gdzie stosunek 2:1 pozwolił uzyskać wydajność tylko $60 \pm 2\%$. Gdy zastosowano stosunek 3:1, wydajność wzrosła do $95 \pm 2\%$, ale nie zmieniła się znacząco przy dalszym zwiększeniu stosunku do 4:1. Podobne wyniki uzyskano dla innych badanych estrów.

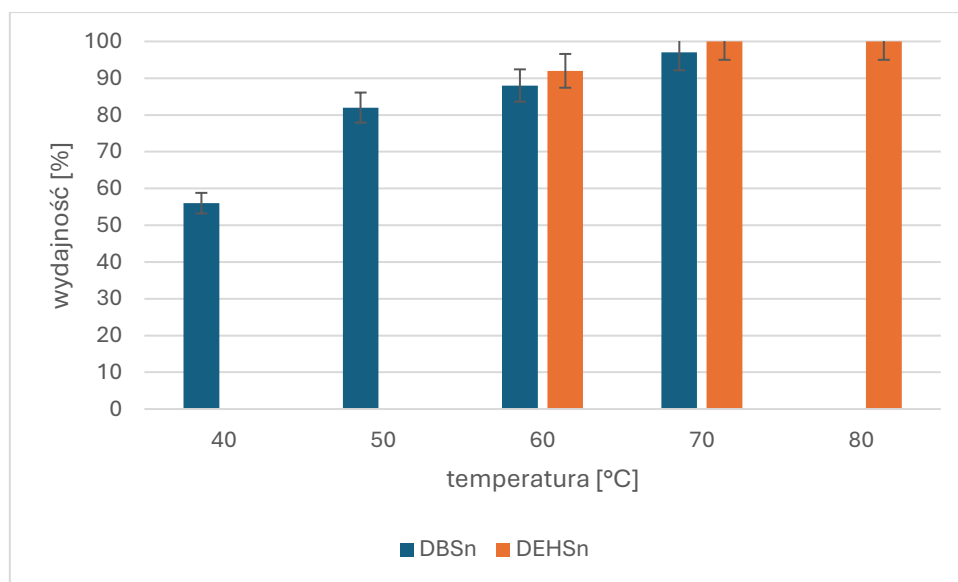


Rysunek 42. Wpływ zastosowanego nadmiaru alkoholu (do syntez DBSn użyto butan-1-ol i do syntez DEHSn użyto 2-etyloheksan-1-ol) wobec kwasu bursztynowego w reakcjach estryfikacji z zastosowaniem butan-1-olu oraz 2-etyloheksan-1-olu. Warunki reakcji:

1mol kwasu bursztynowego, IL 2,7 (15% mol/mol kwasu bursztynowego (0,0025mol)), temperatura reakcji 60°C, 17Hz, czas reakcji 240 min. dla DBSn i 120 min. dla DEHSn. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników

5.8.2.3. Badanie wpływu temperatury na przebieg reakcji estryfikacji kwasu bursztynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem

Zbadano wpływ temperatury, aby określić wydajność estryfikacji kwasu bursztynowego po 120 min. Przeprowadzono serię eksperymentów w temperaturze 40, 50, 60, 70 i 80 °C. Zgodnie z oczekiwaniami, wydajność estru wzrastała wraz z temperaturą. Na podstawie wyników można wnioskować, że korzystne jest przeprowadzenie reakcji w temperaturze 70 °C dla bursztynianów dialkilu, **Rysunek 43**.

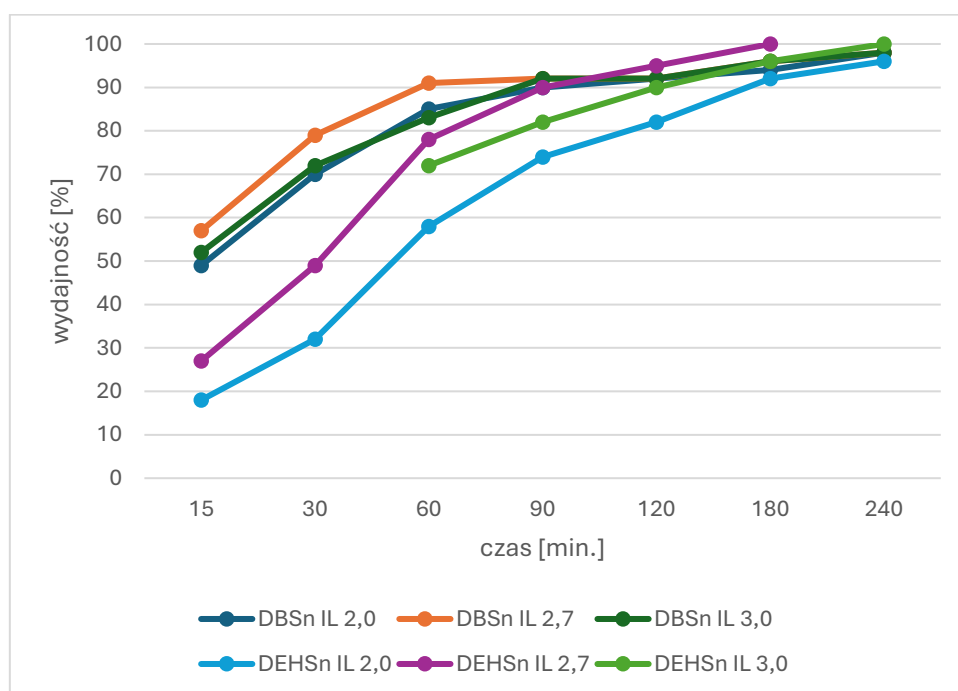


Rysunek 43. Wpływ temperatury na wydajność reakcji kwasu bursztynowego estryfikowanego butan-1-olem oraz 2-etyloheksanolem. Warunki reakcji: stosunek alkoholu do kwasu bursztynowego 4mol:1mol, IL 2,7 (15%mol/mol kwasu bursztynowego (0,0025mol)), czas reakcji: 120min. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą

GC. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników

5.8.2.4. Badanie wpływu kompozycji cieczy jonowej na przebieg reakcji estryfikacji kwasu bursztynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem

Następnie ILs 2.0, 2.7 i 3.0 (15 mol%/mol kwasu bursztynowego) zostały użyte do modelowej estryfikacji kwasu bursztynowego i butan-1-olu, a także 2-etyloheksan-1-olu (stosunek molowy 1:4) w temperaturze 70 °C, **Rysunek 44**.



Rysunek 44. Wpływ kompozycji cieczy jonowej na przebieg estryfikacji kwasu bursztynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-2-olem. Warunki reakcji: alkohol 4 mole, kwas bursztynowy 1mol, temperatura reakcji 70°C, 17Hz

Uzyskane wyniki wykazały, że wszystkie trzy IL były prawie tak samo aktywne w syntezie bursztynianu dibutyłu. Zaobserwowano jedynie niewielkie różnice w przebiegu reakcji DEHSn.

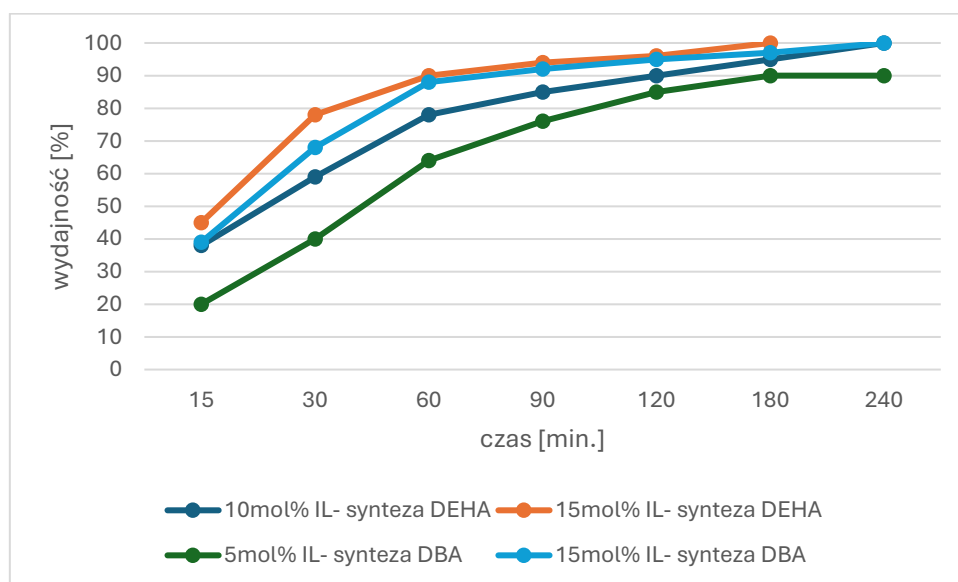
Na podstawie odpowiednich cen surowców trietyloaminy i kwasu siarkowego(VI), jeśli do struktury IL zostanie wprowadzona większa ilość kwasu siarkowego, będzie ona tańsza. Dlatego też, na podstawie cen IL, IL 3.0 byłaby najtańsza spośród trzech badanych.¹¹² Jednakże zaobserwowano, że IL 3.0 zmienia kolor po wystawieniu na działanie temperatury 70 °C przez kilka godzin, stając się jasnobrązowa, co w konsekwencji wpływa na kolor produktu końcowego. Takiego zachowania nie zaobserwowano w przypadku IL 2.7, który wydawał się bardziej odporny na ciepło. Innym ważnym czynnikiem do rozważenia jest rozdział faz po reakcji. Gdy zastosowano IL 2.0, fazy reakcji oddzieliły się, ale pH górnej fazy estru było lekko kwaśne, co oznacza, że zostały tam uwięzione ślady kwasu siarkowego lub IL. Z drugiej strony, IL 2.7 powodowała ostry rozdział faz, a pH warstwy estrowej było prawie obojętne. Na podstawie tych informacji, najwygodniejszym IL do estryfikacji kwasu bursztynowego jest IL 2.7, który jest wystarczająco hydrofilowy, aby zapewnić wydajny rozdział faz, wystarczająco kwasowy, aby osiągnąć wysoką aktywność i stabilny podczas mieszania w temperaturze 70 °C.

5.8.3. Otrzymywanie estrów kwasu adypinowego

W celu zbadania postępu reakcji estryfikacji kwasu adypinowego wybranymi alkoholami, przeprowadzono serię eksperymentów. Eksperymenty przeprowadzono w kolbie okrągłodennej (25 ml), wyposażonym w chłodnicę zwrotną, sondę temperaturową, łąźnię olejową i mieszadło magnetyczne. W zależności od eksperymentu, odpowiednie ilości kwasu adypinowego (2,00 g), alkoholu (stosunek molowy 3:1–5:1 do kwasu adypinowego) i IL (5–15 mol% do kwasu) umieszczono w kolbie i zastosowano następujące warunki: temperatura 40–80 °C przez 240 min., mieszanie z prędkością 1000 obr./min. Badania przeprowadzono stosując IL 2.7. Po zhomogenizowaniu mieszaniny reakcyjnej z 4 ml acetonitrylu i dodaniu 0,3 g *n*-dekanu jako wzorca wewnętrznego, pobrano 40 µl roztworu, rozpuszczono w 1,5 ml acetonitrylu i przeanalizowano za pomocą GC-FID.

5.8.3.1. Badanie wpływu ilości katalizatora na przebieg reakcji estryfikacji kwasu adypinowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem

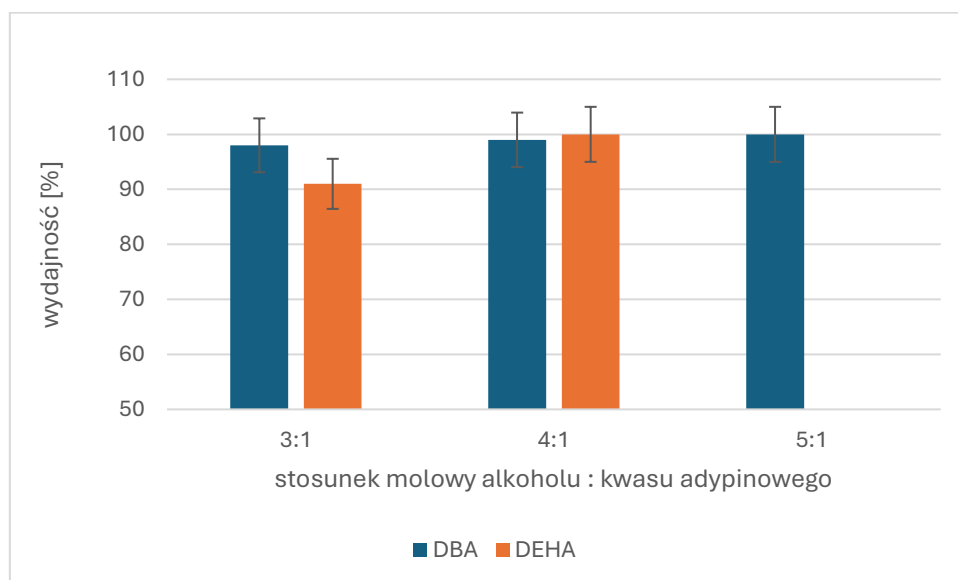
Zbadano wpływ ilości cieczy jonowej 2.7, w zakresie od 5 do 15 mol%/mol kwasu adypinowego, na syntezę DBA i DEHA. Wyniki przedstawiono na **Rysunku 45**. Większe ilości IL (powyżej 10 mol%) są wystarczające, aby uzyskać prawie stechiometryczne ilości estrów, po odpowiednim czasie (90–240 min). W wyniku tych badań wybrano 15 mol% jako optymalną ilość IL do dalszych eksperymentów.



Rysunek 45. Wpływ ilości katalizatora na estryfikację kwasu adypinowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksa-1-olem. Warunki reakcji: alkohol 4mole, kwas adypinowy 1mol, temperatura reakcji 80°C, 17Hz.

5.8.3.2. Badanie wpływu stosunku molowego reagentów na przebieg reakcji estryfikacji kwasu adypinowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem

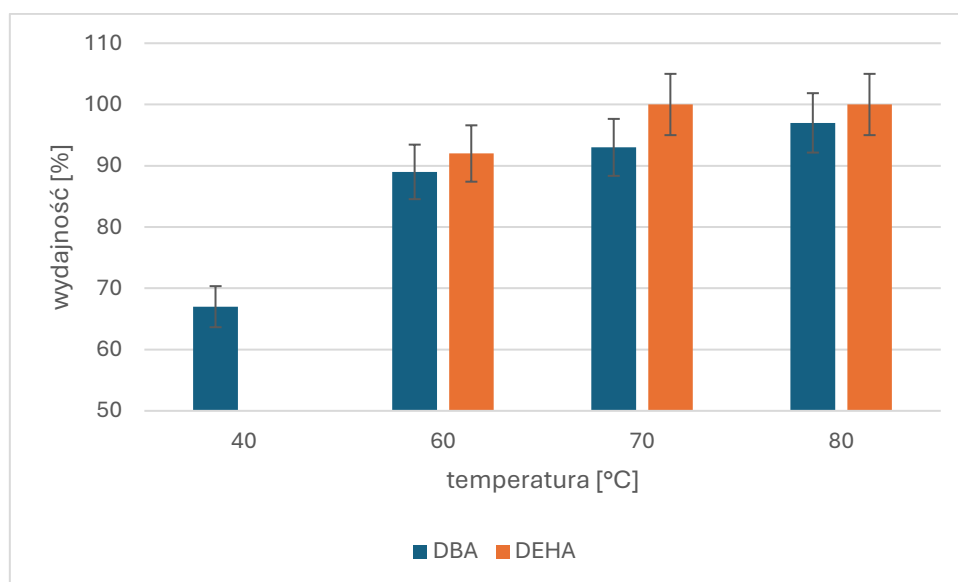
Tak jak w przypadku poprzednich syntez, przebadano nadmiar alkoholu do kwasu adypinowego, w stosunku od 3 do 5 moli alkoholu na 1 mol kwasu adypinowego. Wyniki wykazały, że zwiększający się nadmiar alkoholu wpływał na wydajność reakcji, **Rysunek 46**. Najlepszą wydajność osiągnięto przy zastosowaniu stosunku molowego 4:1 alkoholu do kwasu adypinowego.



Rysunek 46. Wpływ zastosowanego nadmiaru alkoholu wobec kwasu bursztynowego w reakcjach estryfikacji z zastosowaniem butan-1-olu oraz 2-etyloheksan-1-olu. Warunki reakcji: 1mol kwasu, IL 2,7 (15%mol/mol kwasu (0,0025 mol)), temperatura reakcji 80°C, 17Hz, czas reakcji 240 min. dla DBA i 120 min. dla DEHA.

5.8.3.3. Badanie wpływu temperatury na przebieg reakcji estryfikacji kwasu adypinowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem

Zbadano wpływ temperatury, aby określić wydajność estryfikacji po 120 min. Przeprowadzono serię eksperymentów w temperaturze 40, 60, 70 i 80 °C. Zgodnie z oczekiwaniami, wydajność estru wzrastała wraz z temperaturą. Na podstawie tych wyników można wnioskować, że korzystne jest przeprowadzenie reakcji w temperaturze 80 °C dla adypinianów dialkilu. Na **Rysunku 47**. przedstawiono wpływ temperatury na wydajność reakcji kwasu adypinowego estryfikowanego butan-1-olem oraz 2-etyloheksanolem.



Rysunek 47. Wpływ temperatury na wydajność reakcji kwasu adypinowego estryfikowanego butan-1-olem oraz 2-etyloheksanolem. Warunki reakcji: stosunek alkoholu do kwasu adypinowego 4mol:1mol, IL 2,7 (15%mol/mol kwasu (0,0025mol)), czas reakcji: 120min.

5.8.4. Powiększenie skali procesu syntezy ekoplastyfikatora DBS

Opracowanie technologii to proces bardzo złożony, inicjowany pomysłem i rozpoczynający się fazą badań laboratoryjnych. Pierwszym etapem realizacji pomysłu jest opracowanie koncepcji chemicznej, następnie optymalizacja i przygotowanie koncepcji

technologicznej. Powiększenie skali jest niezwykle istotnym oraz problematycznym elementem opracowania technologii procesu chemicznego. Przeprowadza się ją stopniowo oraz dla konkretnych aparatów lub węzłów operacyjnych. Celem badania powiększenia skali jest zebranie jak największej ilości informacji, które mogą zostać wykorzystane do projektowania instalacji o coraz większych zdolnościach przerobowych. Opisane wcześniejsze wyniki badań stanowią koncepcję chemiczną i są częścią badań optymalizacji procesu produkcji wybranych estrów. Na ich podstawie wytypowano korzystne warunki prowadzenia syntezy DBS, które posłużyły do przeskalowania procesu. Dobór optymalnych parametrów prowadzony był w kolbach okrągłodennych o pojemności 25 ml, odpowiednią temperaturę zapewniono stosując łaźnię olejową, a intensywność mieszania na zadanym poziomie uzyskano za pomocą mieszadła magnetycznego. Skalę procesu syntezy DBS zwiększono 30-krotnie względem stosowanej ilości kwasu karboksylowego. Zastosowano kolbę szklaną o pojemności 500 ml, czyli biorąc przeskalowanie aparaturowe, skalę realizacji procesu zwiększono 20 razy. Kolbę szklaną o pojemności 500 ml, wyposażoną w mieszadło magnetyczne, umieszczono w łaźni olejowej, której temperaturę regulowano przy pomocy sondy temperaturowej, zaopatrzono w chłodnicę zwrotną. Pobierane próbki analizowano w standardowy sposób dla zoptymalizowanej wcześniej metody, homogenizując je w acetonitrylu i wykonując pomiary za pomocą chromatografu gazowego stosując dodatek wzorca wewnętrznego *n*-dekanu. Próbę powiększenia skali reakcji estyfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem przeprowadzono w kolbie o pojemności 500 ml, stosując mieszadło magnetyczne o prędkości 1000 obrotów na minutę. Na podstawie danych uzyskanych w mniejszej skali wybrano warunki procesu: stosunek substratów 4:1 (*n*-BuOH:SA), temperaturę 90°C, 15% mol cieczy jonowej w odniesieniu do kwasu sebacynowego. Syntezę poddano 20-krotnej próbie powiększenia skali, odpowiednio przeliczając zastosowane ilości reagentów oraz katalizatora. Otrzymane wyniki porównano z korelującą reakcją w mniejszej skali. Wpływ powiększenia skali syntezy na wydajność przedstawiono w **Tabeli 20**.

Tabela 20. Wpływ powiększenia skali syntezy na wydajność reakcji otrzymywania DBS. Warunki reakcji: $n\text{-BuOH:SA} = 4:1$ mola, 15% mol IL/mol SA, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

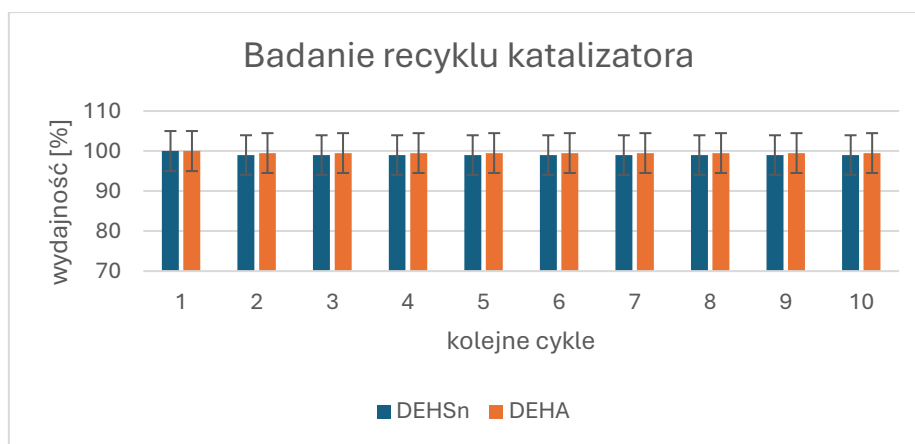
czas [min]	wydajność [%]	
	kolba: 25 ml, $n\text{-BuOH}$: 2,9248 g, kwas sebacynowy: 2 g, mieszanie: 1000 rpm,	kolba: 500 ml, $n\text{-BuOH}$: 90 g, kwas sebacynowy: 60 g, mieszanie: 1000 rpm,
60	88	85
120	90	87
180	90	94
240	90	100

Analizując otrzymane wartości można zauważyć, że początkowo reakcja prowadzona w kolbie o pojemności 500 ml przebiegała nieco wolniej niż reakcja prowadzona w mniejszej objętości reakcyjnej. Szybkość reakcji uległa zmianie, a 30-krotne powiększenie skali w stosunku do kwasu sebacynowego miało wpływ na postęp badanej reakcji.

5.8.5. Badanie recyklu katalizatora

Innym ważnym parametrem dla zastosowań przemysłowych jest stabilność katalizatora i możliwość jego ponownego wykorzystania w kolejnych procesach. W celu sprawdzenia jego stabilności operacyjnej, przeprowadzono badanie odzysku katalizatora. IL 2.7 przetestowano w dziesięciu kolejnych cyklach syntezy DEHSn (niebieskie słupki) i DEHA (pomarańczowe słupki). Reakcję przeprowadzono w kolbie okrągłodennej (25 ml), wyposażonym w chłodnicę zwrotną, sondę temperaturową, łaźnię olejową i mieszadło magnetyczne. Alkohol (butan-1-ol i 2-etyloheksan-1-ol; 4 mole), kwas (kwas bursztynowy i kwas adypinowy; 1 mol) i IL 2,7 (15 mol%) umieszczono w reaktorze, a reakcję przeprowadzono w temperaturze $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 17 Hz, przy czasie reakcji 240 min. Po reakcji IL wyizolowano poprzez rozdzielanie faz, przemyto wodą, wysuszono na wyparce obrotowej ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1–2 mbar, 720 min) i wykorzystano w kolejnym cyklu reakcji. Górną fazę rozpuszczono w 4 ml acetonitrylu, dodano 0,3 g n -dekanu jako wewnętrznego wzorca, a następnie pobrano 40 μl tego roztworu, rozpuszczono w 1,5 ml

acetonitrylu i analizowano na GC-FID. Wydajność i konwersję obliczono na podstawie krzywej kalibracyjnej przygotowanej dla głównego produktu. Próbki GC analizowano w trzech powtórzeniach, a błędy obliczono jako odchylenia standardowe. Jak pokazano na **Rysunku 48.**, IL była stabilna i aktywna w dziesięciu cyklach reakcji, mierzona wydajnością ($99 \pm 1\%$) i selektywnością ($99 \pm 1\%$) produktów.



Rysunek 48. Wykres przedstawiający badanie recyklingu katalizatora w kolejnych cyklach. Warunki reakcji: IL 2,7 (15mol%/mol kwasu (0,0025mol); stosunek alkoholu: do kwasu 4mol:1mol; temperatura reakcji 80°C, czas reakcji 240min

5.8.6. Ocena właściwości użytkowych tworzywa PVC zawierającego DBS jako ekoplastyfikator

W celu oceny kompatybilności otrzymanego ekoplastyfikatora z tworzywem PVC wykonano badania twardości Shore’a typu A, migracji plastyfikatora, stabilności termicznej kompozytu, wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu, czasu plastyfikacji. Część z tych badań opublikowano w czasopiśmie Royal Society Open Science.⁷¹ Znajomość właściwości fizykochemicznych ekoplastyfikatora jest niezwykle ważna w przemyśle przetwórczym i docelowym projektowaniu produktów.¹³

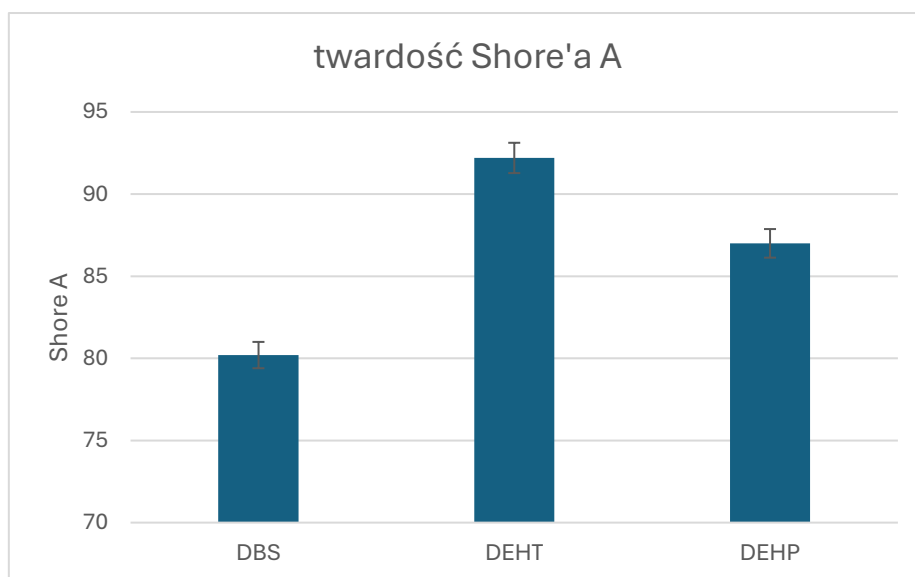
5.8.6.1. Badanie twardości Shore’a typu A

Oznaczenie twardości Shore’a typu A przed badaniem migracji plastyfikatora dla próbki PVC uplastycznionej DBS, wyniosło 80,2 Shore’a A. Oznaczenie twardości po 2 dniach badania migracji plastyfikatora wyniosło 82,5 Shore’a A. Po 2 dniach migracji materiał był nieco twardszy, z powodu utraty nieznacznej ilości plastyfikatora i/ lub wody. W **Tabeli 21**, przedstawiono wyniki pomiarów.

Tabela 21. Wyniki oznaczeń twardości Shore’a typu A dla PVC-DBS

twardość Shore’a typu A	
przed badaniem migracji plastyfikatora	po 2 dniach badania migracji plastyfikatora
80,4	82,4
80,1	82,4
80,2	82,7

Otrzymane wyniki porównano do oznaczeń dla próbek PVC uplastycznionego porównawczo komercyjnymi plastyfikatorami (DEHT 92,2 i DEHP 87 Shore’a typu A), co przedstawiono na **Rysunku 49**. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że PVC modyfikowane przy pomocy DBS dało pozytywny efekt, próbka była najbardziej miękka.



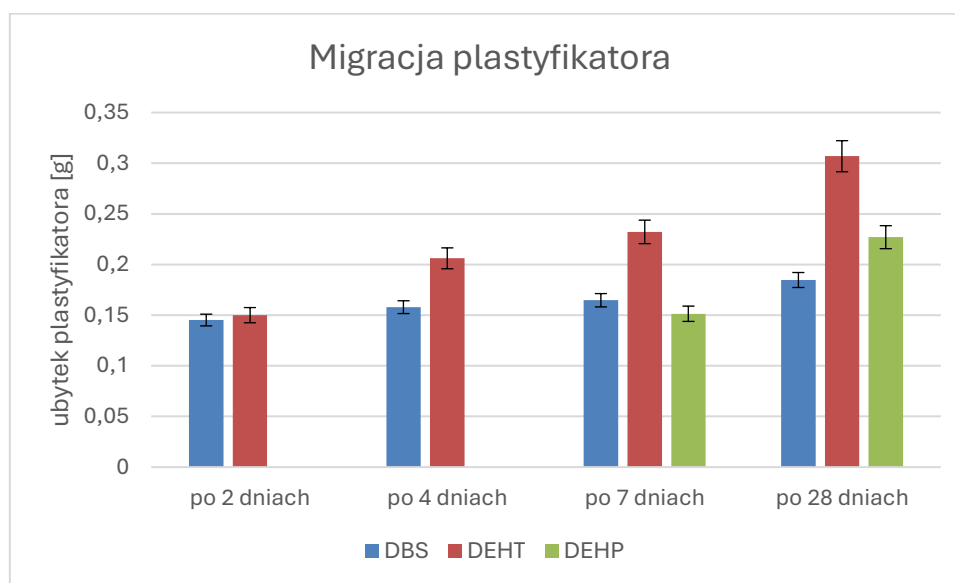
Rysunek 49. Porównanie twardości Shore'a A dla próbek PVC uplastycznionego za pomocą DBS, DEHT, DEHP.

5.8.6.2. Badanie migracji plastyfikatora z próbki uplastycznionego PVC

Kluczowym objawem niestabilności plastyfikowanej próbki jest nadmierne i szybkie wypacanie plastyfikatora, prowadzące do pogorszenia właściwości mechanicznych polimeru.¹²⁴ W **Tabeli 22.** zawarto wynik badania migracji plastyfikatora DBS z tworzywa sztucznego PVC. Ubytek plastyfikatora DBS wyniósł 12,78%. Wyniki porównano na wykresie z migracją DEHP oraz DEHT, **Rysunek 50.** Migracja DBS z polimeru PVC była najniższa w porównaniu z komercyjnymi plastyfikatorami. Twardość krążków LDPE na początku badania migracji była wyższa średnio 98,4 Shore'a A, natomiast po badaniu migracji i po wchłonięciu dawki plastyfikatora, twardość zmalała do 97,8 Shore'a A. Odwrotnie w przypadku polimeru PVC, który wydzielił plastyfikator, twardość wzrosła z 80,2 do 82,8 Shore'a A.

Tabela 22. Wyniki oznaczenia migracji dla próbek PVC uplastycznionych za pomocą DBS

migracja plastyfikatora	twardość początkowa Shore'a typu A		twardość końcowa Shore'a typu A		ubytek plastyfikatora [%]
	krążków modyfikowanych PVC	krążków LDPE	krążków modyfikowanych PVC	krążków LDPE	
po 2 dniach	80,2	98,5	82,5	97,9	9,68
po 4 dniach	80,2	98,5	82,6	97,9	10,76
po 7 dniach	80,3	98,3	83,2	97,9	11,37
po 28 dniach	80,2	98,4	83,0	97,4	12,78



Rysunek 50. Porównanie migracji z próbek PVC uplastycznionego przy pomocy DBS, DEHT, DEHP po 2, 4, 7 i 28 dniach badania

5.8.6.3. Badanie stabilności termicznej kompozytu PVC

Do oznaczenia pobrano 3 próbki granulatu uplastycznionego PVC o masie 0,5 g każda. W Tabeli 23. przedstawiono wynik badania stabilności termicznej PVC modyfikowanego

ekoplastyfikatorem DBS. Stabilność termiczna próbki PVC uplastycznionej DBS wyniosła 96 min. W porównaniu do plastyfikatorów DEHT i DEHA wartość ta jest niższa, w przypadku PVC zmodyfikowanego przy pomocy DEHT stabilność termiczna wyniosła średnio 171 min oraz DEHA 136 min. Właściwość ta, w zależności od końcowego zastosowania tworzywa, może być niekorzystna lub wręcz przeciwnie np. ułatwiony recykling. Stabilność termiczna kompozytów PVC związana jest z obecnością w układzie wiązań epoksydowych, wiązań C=O, grup aromatycznych, rozgałęzionej struktury cząsteczki plastyfikatora, stabilizatorów termicznych Ca/Zn oraz wypełniaczy, takich jak węglan wapnia, które tworzą warstwę węglową, zapobiegając rozkładowi pirolitycznemu.¹²⁵

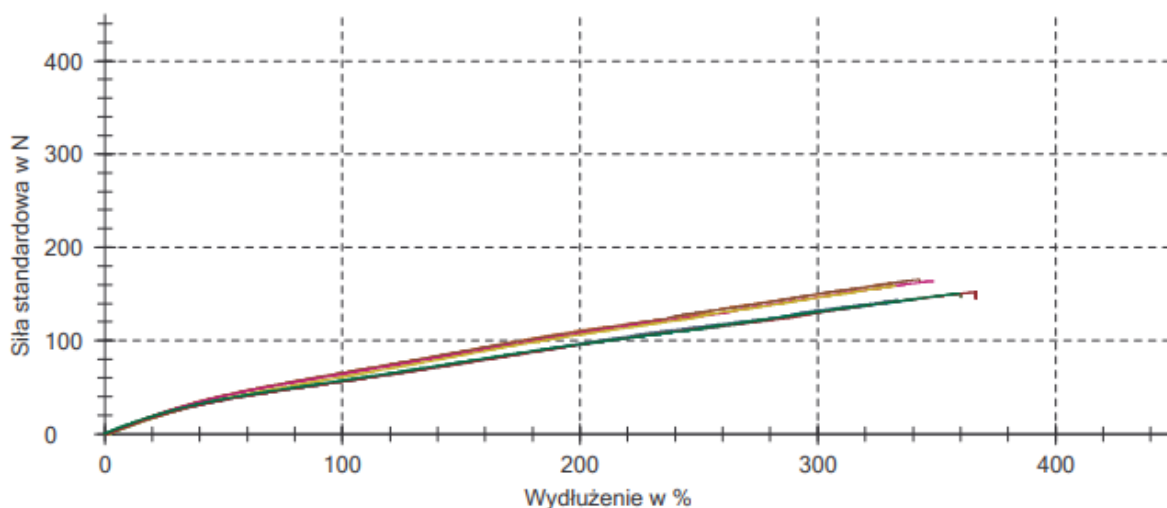
Tabela 23. Wynik badania stabilności termicznej PVC-DBS

L.p.	Naważka próbki [g]	Pozostałość po badaniu [g]	Ubytek masy [g]	Stabilność termiczna [min]	Średnia z trzech pomiarów [min]
1	0,5043	0,4449	0,0594	99	96
2	0,5315	0,4653	0,0656	93	
3	0,5052	0,4341	0,0711	95	

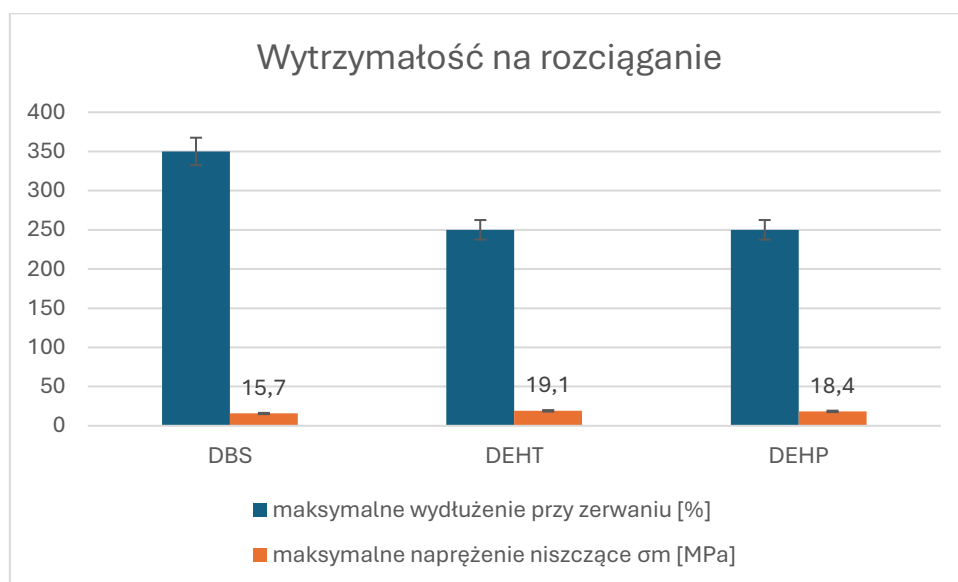
5.8.6.4. Badanie wytrzymałości na rozciąganie

Próba rozciągania polegała na jednoosiowym odkształceniu odpowiednio przygotowanych próbek i pomiarze powstających sił. Badanie takie jest jednym z podstawowych źródeł informacji o mechanicznych właściwościach tworzyw sztucznych. Wytrzymałość na rozciąganie tworzywa zależy od polimeru jak i dodatku tj. plastyfikatorów.¹²⁶ Wielkościami mierzonymi przy tej próbie są odkształcenie (maksymalne wydłużenie aż do zerwania) oraz siła odkształcająca (ang. maximum breaking stress). Na **Rysunku 51.** przedstawiono średnią wartość wydłużenia próbek PVC-DBS, która była najwyższa i wyniosła 350%. Dla pozostałych plastyfikatorów wydłużenie było rzędu 250%, porównanie przedstawiono na **Rysunku 52.** Maksymalne naprężenie zrywające było najniższe dla DBS i wyniosło 15,7MPa, dla DEHT parametr wyniósł 19,1MPa i dla DEHP parametr wyniósł

18,4MPa. Porównując wyniki wydłużenia przy zerwaniu do wyników wytrzymałości na rozciąganie można zauważyć, że dodatek plastyfikatora powoduje zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu, ale jednocześnie obniża wytrzymałość na rozciąganie.¹²⁷



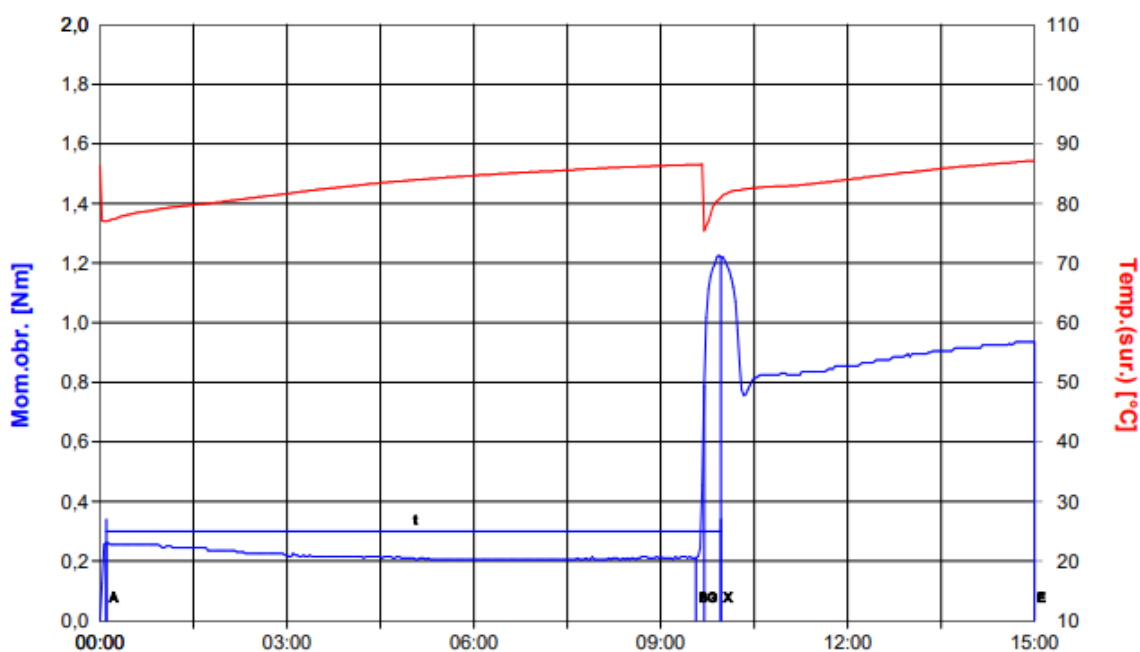
Rysunek 51. Wykres zależności siły [N] do wydłużenia próbki (uplastycznionego polimeru PVC przy udziale DBS, w momencie zerwania [%])



Rysunek 52. Maksymalne wydłużenie przy zerwaniu [%] oraz wytrzymałość na rozciąganie dla próbek PVC modyfikowanego przy pomocy DBS, DEHT, DEHP, σ_m – maksymalne naprężenie rozciągające rejestrowane podczas rozciągania próbki testowej aż do jej zerwania

5.8.6.5. Badanie czasu plastyfikacji polimeru

Do plastografu zadozowano surowy PVC oraz plastyfikador DBS. Masa próbki wynosiła: 400 g PVC oraz 200 g plastyfikatora. Test przeprowadzono w czasie 15 min. DBS zapewnił krótki czas plastyfikacji PVC 62 sekundy, co świadczy o tym, że DBS posiada wyjątkowe zdolności plastyfikujące PVC, **Rysunek 53**. Porównawczo, czas plastyfikacji dla DEHT wynosi 3 min 24 s. Masa cząsteczkowa plastyfikatora może odgrywać zasadniczą rolę w tym procesie. Plastyfikatory o niższej masie cząsteczkowej mogą łatwo dyfundować do łańcuchów polimerowych i tym samym zmieniać właściwości fizykochemiczne polimerów.¹²⁸ Łatwość uplastyczniania polimeru jest cennym parametrem w przetwórstwie tworzyw sztucznych, który może generować oszczędności.



Rysunek 53. Wykres przedstawiający zależność momentu obrotowego [Nm] i temperatury [°C] w czasie [min.] procesu badającego uplastycznianie polimeru PVC

5.8.6.6. Wyniki oznaczeń analitycznych otrzymanego ekoplastyfikatora DBS

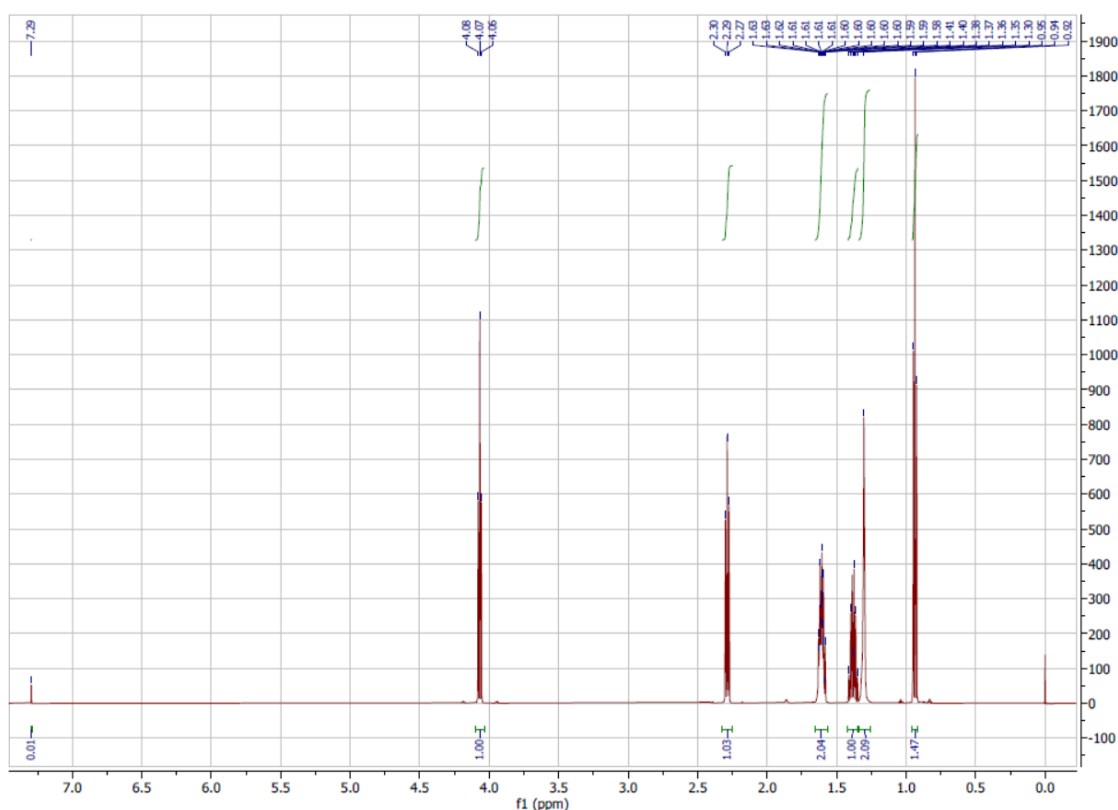
Oznaczenia analityczne ekoplastyfikatora PVC są ważne, gdyż zapewniają kontrolę jakości i bezpieczeństwa. Dzięki nim można utrzymać stałe właściwości mechaniczne i chemiczne wyrobów z PVC. Są też konieczne dla powtarzalności produkcji i zgodności z normami prawnymi oraz branżowymi. W **Tabeli 24.** podano wyniki oznaczeń analitycznych otrzymanego ekoplastyfikatora DBS z wymaganiami technicznymi komercyjnego DEHT. Ciekawym parametrem są różnice w lepkości dynamicznej ekoplastyfikatora DBS $9,4 \pm 0,3$ [mPa*s] w porównaniu do DEHT 85,3 [mPa*s], które mogą wpływać na charakterystykę przetwarzania PVC. Niższa lepkość dynamiczna DBS ułatwi dozowanie, szybciej rozprowadzi ekoplastyfikator i uplastyczni proszek PVC. Zapewni łatwiejsze mieszanie i rozproszenie w niższych temperaturach. Efekt ten został potwierdzony w badaniu czasu uplastyczniania polimeru przy użyciu DBS, który był znacząco krótszy niż dla DEHT.

Tabela 24. Wyniki oznaczeń analitycznych otrzymanego plastyfikatora DBS w porównaniu do wymagań technicznych DEHT

l.p	Oznaczenie	DBS	DEHT
1.	czystość (GC) [%]	$96,5 \pm 0,5$	$\geq 99,5$
2.	lepkość dynamiczna w 20 °C [mPa*s]	$9,4 \pm 0,3$	85,3
3.	gęstość w 20 ° [g/cm ³]	$0,937 \pm 0,040$	0,980 – 0,985
4.	współczynnik refrakcji	$1,444 \pm 0,050$	1,4900 – 1,4905
5.	barwa wg skali APHA [°H]	20 ± 1	≤ 20
6.	zawartość wody [%]	$0,1 \pm 0,004$	$\leq 0,05$

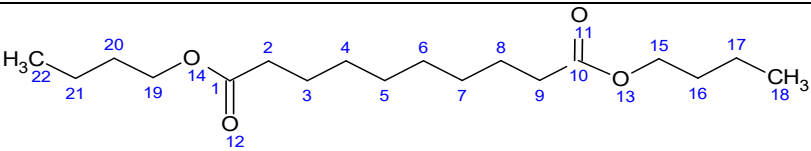
5.8.7. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR

^1H NMR oraz ^{13}C NMR pozwoliła na dokładne zidentyfikowanie grup funkcyjnych oraz pozwoliła na potwierdzenie struktury chemicznej związku DBS, **Rysunek 54. i 55.** Identyfikację struktury DBS przedstawiono w **Tabeli 25. oraz 26.** DBS posiada wzór sumaryczny $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$.



Rysunek 54. Widmo ^1H NMR sebacynianu di-(n)-butylu

Tabela 25. Identyfikacja struktury ekoplastyfikatora DBS przy pomocy ^1H NMR

struktura cząsteczki DBS:			
δ [ppm]	multipletowość	ilość H	nr
0,92-0,95	tryplet	6	18,22

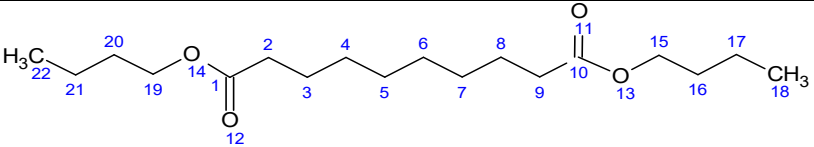
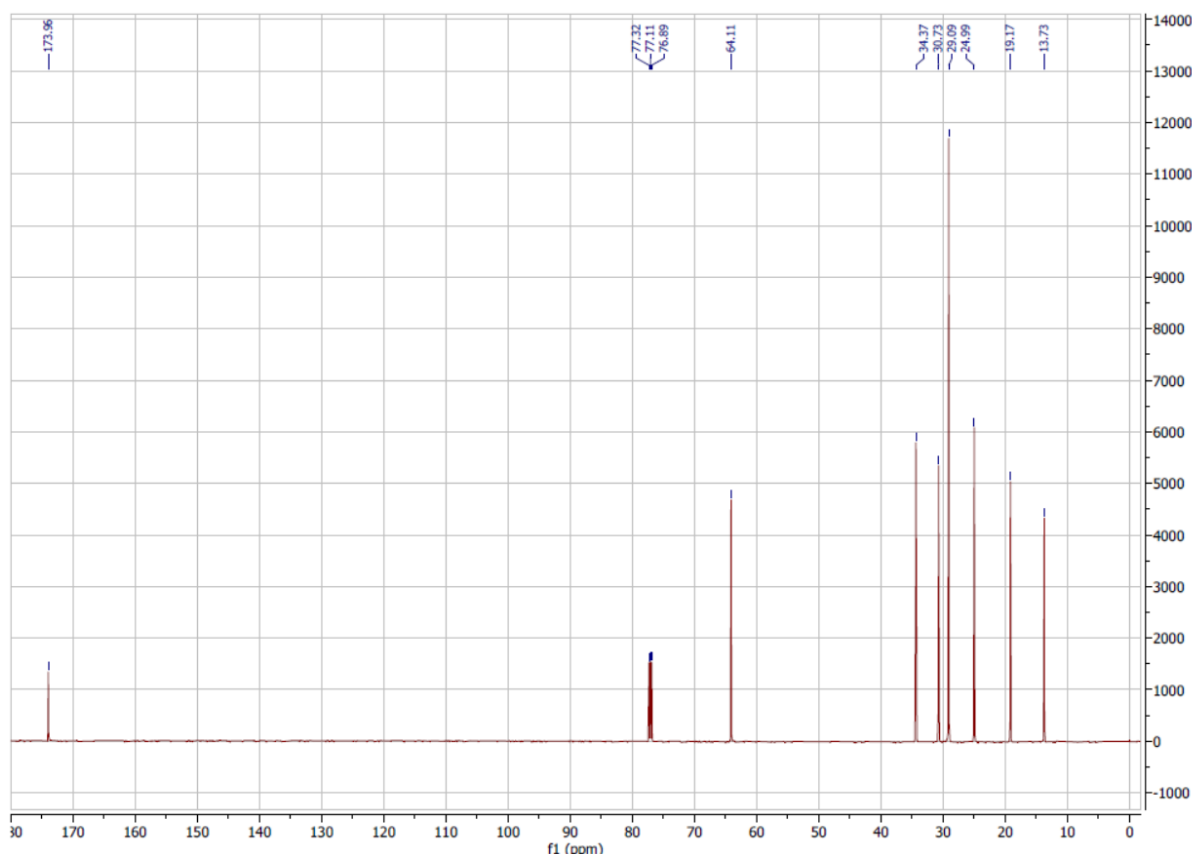
struktura cząsteczki DBS:			
δ [ppm]	multipletowość	ilość H	nr
1,30-1,63	singlet, multiplet, multiplet	20	3,4,5,6,7,8,16,17,20,21
2,27-2,30	tryplet	4	2,9
4,06-4,08	tryplet	4	15,19
7,26	singlet	-	rozpuszczalnik CDCl ₃

Tabela 26. Identyfikacja struktury ekoplastyfikatora DBS przy pomocy ^{13}C NMR

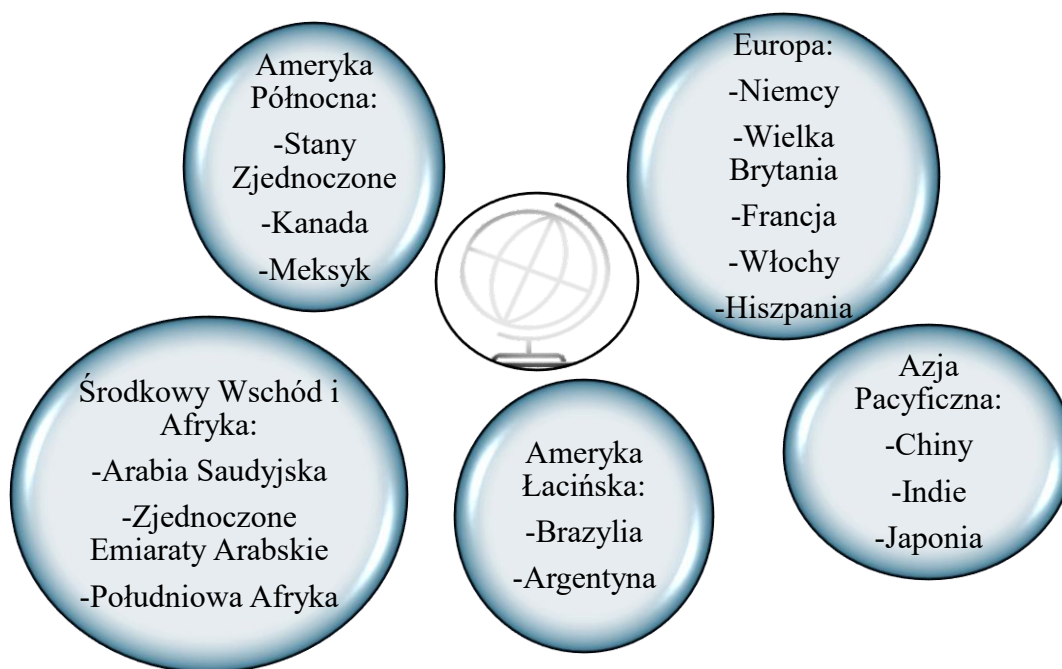
δ [ppm]	Atomy węgla
173,96	grupa C=O
76,89, 77,11, 77,32	grupa C—O
64,11	grupa CH ₂ —CO
34,37	grupa CH ₂
30,73	grupa CH ₂
29,09	grupa CH ₂
24,99	grupa CH ₂
19,17	grupa CH ₂
13,73	grupa CH ₃



Rysunek 55. Widmo ^{13}C NMR sebacyanu di-(n)-butylu

5.9. Analiza potencjału rynkowego dla plastyfikatora DBS

DBS może znaleźć zastosowanie jako plastyfikator PVC, ale także posiada zgodność z wieloma innymi polimerami np. poli(winylobutyral) (PVB), maślan octanu celulozy (CAB), propionian octanu celulozy (CAP), kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy NBR, neopren. DBS nadaje szczególną plastyczność polimerom, wykorzystywanym w niskich temperaturach. Zastosowania może znaleźć w: kablach mrozoodpornych, foliach, produktach do kontaktu z żywnością, w produktach kosmetycznych jako np. emolient, a także w farmacji jako dodatek do otoczek kapsułek.^{129,130} DBS posiada wpisy/ zgłoszenia na liście REACH i nie jest klasyfikowany jako substancja trwała, biokumulacyjna i toksyczna (PBT) oraz substancja bardzo trwała i o silnych właściwościach biokumulacyjnych (vPvB) wg przykładowej karty charakterystyki substancji chemicznej (SDS).^{131,132}



Rysunek 56. Konsumpcja DBS w podziale na regiony geograficzne ¹³³

Wartość rynku DBS to 200-250 mln USD w latach 2024-2025. Przewidywana tendencja to umiarkowany wzrost przy CAGR ~ 5-7% do 2030 r., **Rysunek 57**. Czynniki powodującymi wzrost rynku są: presje regulacyjne skutkujące odchodzeniem od ftalanów, popyt na „zielone” i nietoksyczne plastyfikatory PVC, duże zapotrzebowanie na plastyfikatory i elastyczne tworzywa do pracy w środowisku niskiej temperatury, duże zapotrzebowanie na wysokiej jakości plastyfikatory i tworzywa sztuczne w przemyśle spożywczym, medycznym, kosmetycznym, opakowaniowym, *automotive* i budowlanym. Konsumpcję DBS pod względem geograficznym można podzielić na regiony takie, jak Ameryka Północna, Europa, Azja i Pacyfik, Bliski Wschód i Afryka oraz Ameryka Łacińska. Ameryka Północna posiada znaczący udział w rynku napędzany silnym popytem ze strony przemysłu chemicznego i farmaceutycznego, **Rysunek 56**. Europa również reprezentuje znaczną część rynku globalnego, szczególnie w sektorze motoryzacyjnym i tekstylnym. Oczekuje się, że region Azji i Pacyfiku, z jego szybko rozwijającą się bazą przemysłową i rosnącym popytem na plastyfikatory, odnotuje najwyższy wskaźnik wzrostu. Bliski Wschód i Afryka, a także Ameryka Łacińska, to rynki wschodzące, charakteryzujące się rosnącym wykorzystaniem sebacynianu dibutyli w różnych zastosowaniach. Przewiduje się, że region Azji i Pacyfiku będzie dominował na rynku, odpowiadając za ponad 45% globalnego popytu do 2026 r., napędzany przez masową działalność produkcyjną w krajach takich jak Chiny i Indie. ^{133,134}



Rysunek 57. Światowa wartość rynku DBS wraz z przewidywaniem do 2033r.¹³³

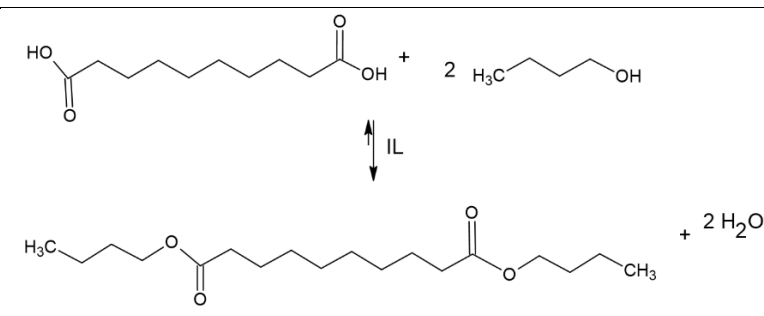
Wielu producentów DBS to firmy chińskie.¹³⁵ Dystrybucja DBS w UE/USA realizowana jest głównie przez wyspecjalizowanych dystrybutorów np.: Palmer Holland, ChemCed czy GJ Chemical. Wielu dostawców można znaleźć na THOMASNET. Zakup DBS jest także możliwy przez platformy B2B.^{129,130,136,137} Ceny zależą od wielkości zakupu, stopnia czystości, specyfikacji (np. żywność, kosmetyki), regionu. W hurcie technicznym, na chińskich platformach B2B, cena waha się w granicy 4450-4600 USD za tonę DBS. Niestety nie ma danych wprost dotyczących cen zakupu/sprzedaży DBS w UE. Zakup substancji jako reagenta/ odczynnika w UE/USA jest znacznie droższy i cena wynosi 141,30 EUR za 1 kg (ThermoFisher) lub za 1 L w USA średnio trzeba zapłacić 255 USD.^{130,135,138,139}

Dostępność i łańcuch dostaw są kluczowymi elementami przy projektowaniu produkcji. Surowcem bazowym do procesu jest SA pochodzący z zasobów naturalnych. Tematyka metod otrzymywania kwasów wykorzystywanych do produkcji ekoplastyfikatorów została opisana w publikacji przeglądowej wydanej w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny*.²² Produkcja SA skoncentrowana jest głównie w Chinach i Indiach, a co za tym idzie, produkcja DBS także dominuje w Azji. Głównym ryzykiem produkcji jest łańcuch dostaw SA, który jest raczej powiązany z Azją. Według IMARC Group, zakup SA w Niemczech to koszt około 4355 USD/tonę w 4 kwartale 2023 r., a w 1 kwartale 2025 już 4425 USD za tonę.¹⁴⁰ Na platformie Made-in-China ceny mieszczą się w granicy 500 – 3500 USD/tona, ale średnia racjonalna cena to 1000 – 1500 USD/tonę SA.¹⁴¹ SA jest najtańszy w Chinach przy dużych zamówieniach,

ale przy sprowadzaniu do Polski należy uwzględnić koszty transportu, ceł i certyfikacji. Przy opracowaniu strategii cenowej produktu DBS pomocne będzie założenie, że z 0,643 tony kwasu sebacynowego, przy 100% wydajności teoretycznej, otrzyma się 1 tonę produktu. Porównawczo, cena DEHT waha się w granicach 1000-1500 USD/tonę produktu, a cena kwasu tereftalowego wynosi 635-713 USD/tonę.

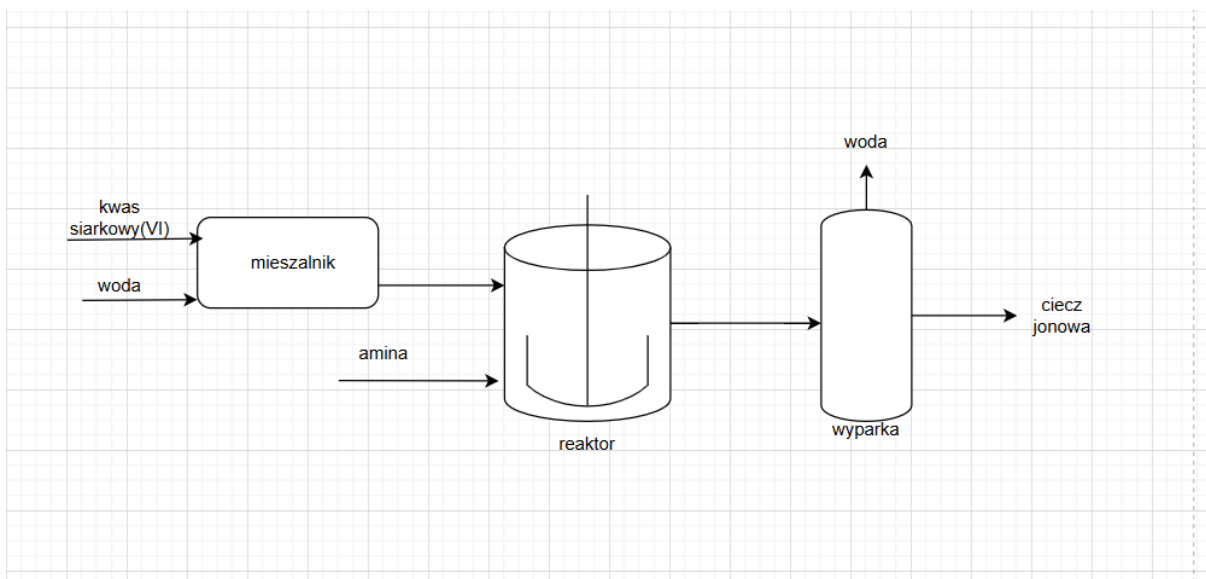
5.10. Wstępne założenia dla projektu procesowego instalacji do otrzymywania plastyfikatora DBS

Tabela 27. Istota procesu technologicznego otrzymywania ekoplastyfikatora DBS.

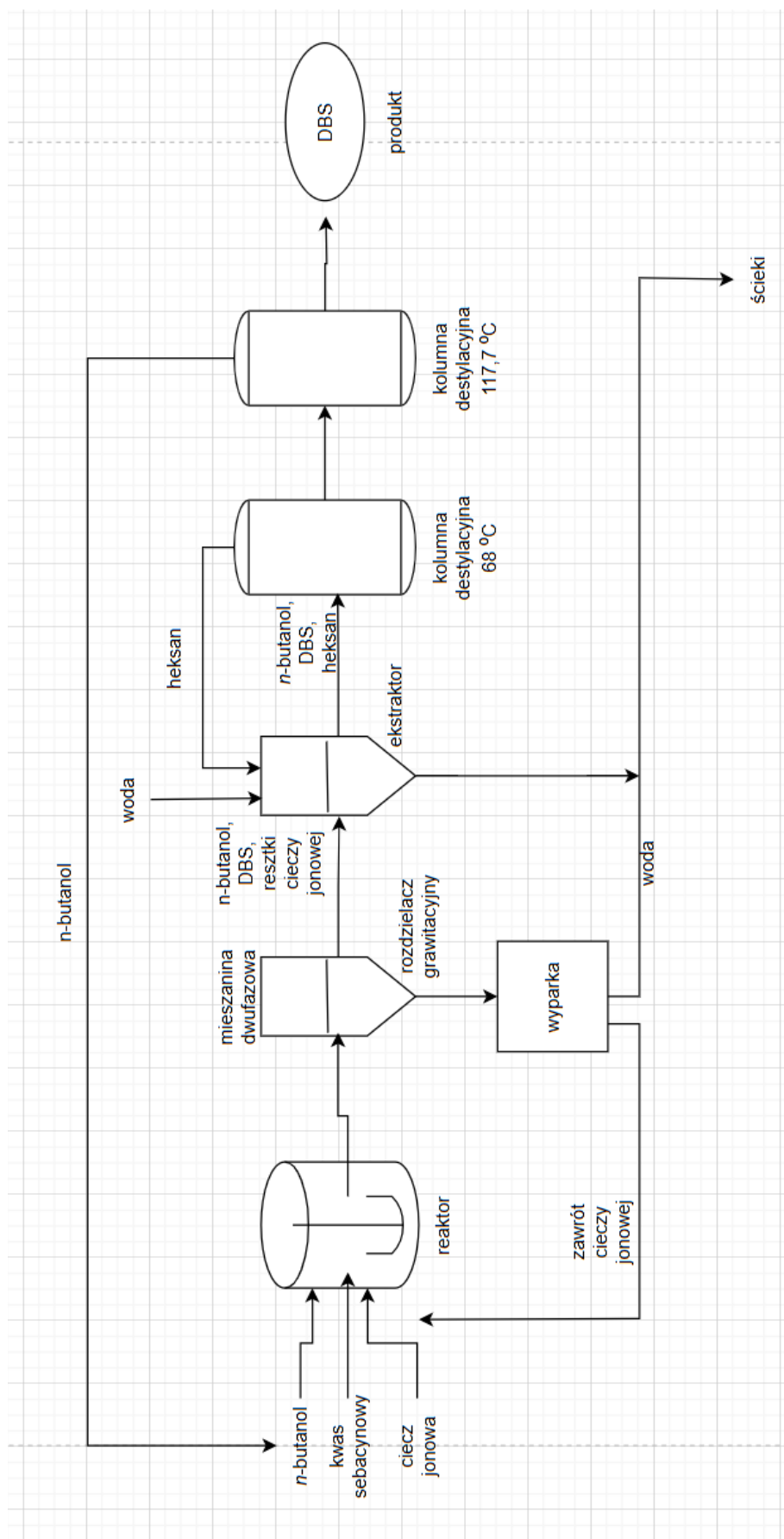
otrzymywanie plastyfikatora PVC, sebacynian di-(n)-butylu DBS CAS 109-43-3	
produkt główny	DBS
surowce główne	kwas sebacynowy, n-butanol
surowce pomocnicze	trietyloamina, kwas siarkowy(VI), n-heksan, woda
skala	1000 kg/dzień
sposób prowadzenia procesu	periodyczny
przewidywane zastosowania dla DBS	plastyfikator PVC
równanie reakcji	 The reaction scheme shows sebacic acid (HOOC-(CH₂)₈-COOH) reacting with two molecules of n-butanol (H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-OH). The reaction is catalyzed by IL (iodine liquid), indicated by a double-headed arrow with 'IL' below it. The products are dibutyl sebacate (H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-O-CO-(CH₂)₈-CO-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) and two molecules of water (2 H₂O).
katalizator	wodorosiarczanowa IL 3.0
ilość katalizatora	15% mol względem kwasu sebacynowego
temperatura prowadzenia reakcji	≥90°C

otrzymywanie plastyfikatora PVC, sebacynian di-(<i>n</i>)-butylu DBS CAS 109-43-3	
ciśnienie prowadzenia procesu	atmosferyczne
ciepło reakcji	otrzymywanie cieczy jonowej: reakcja egzotermiczna; otrzymywanie DBS: reakcja słabo egzotermiczna
nadmiary	4-krotny molowy nadmiar <i>n</i> -butanolu w stosunku do kwasu sebacynowego

Na **Rysunkach 58. i 59.** przedstawiono schematy blokowe procesu otrzymywania katalizatora oraz plastyfikatora DBS.



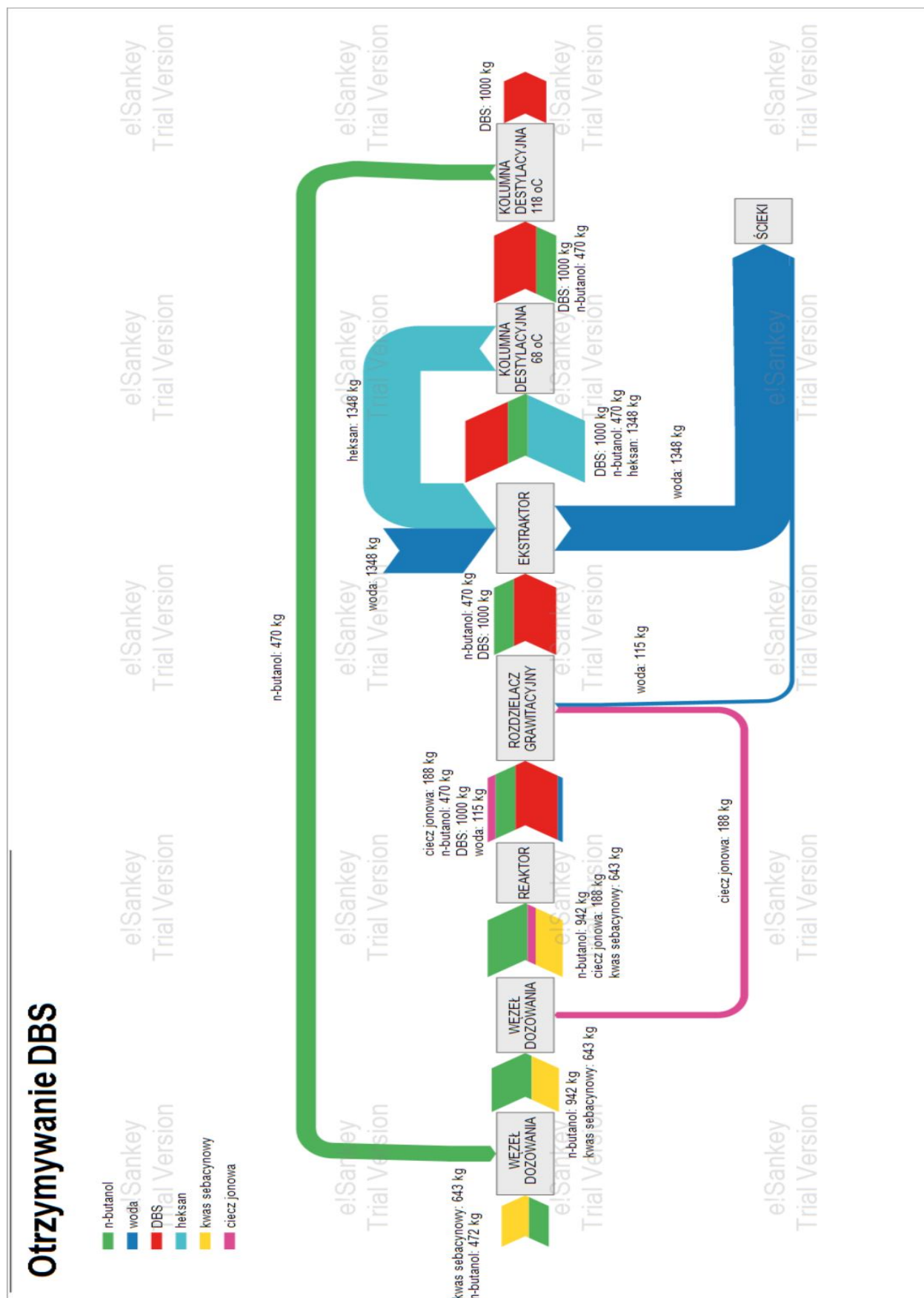
Rysunek 58. Schemat blokowy otrzymywania katalizatora



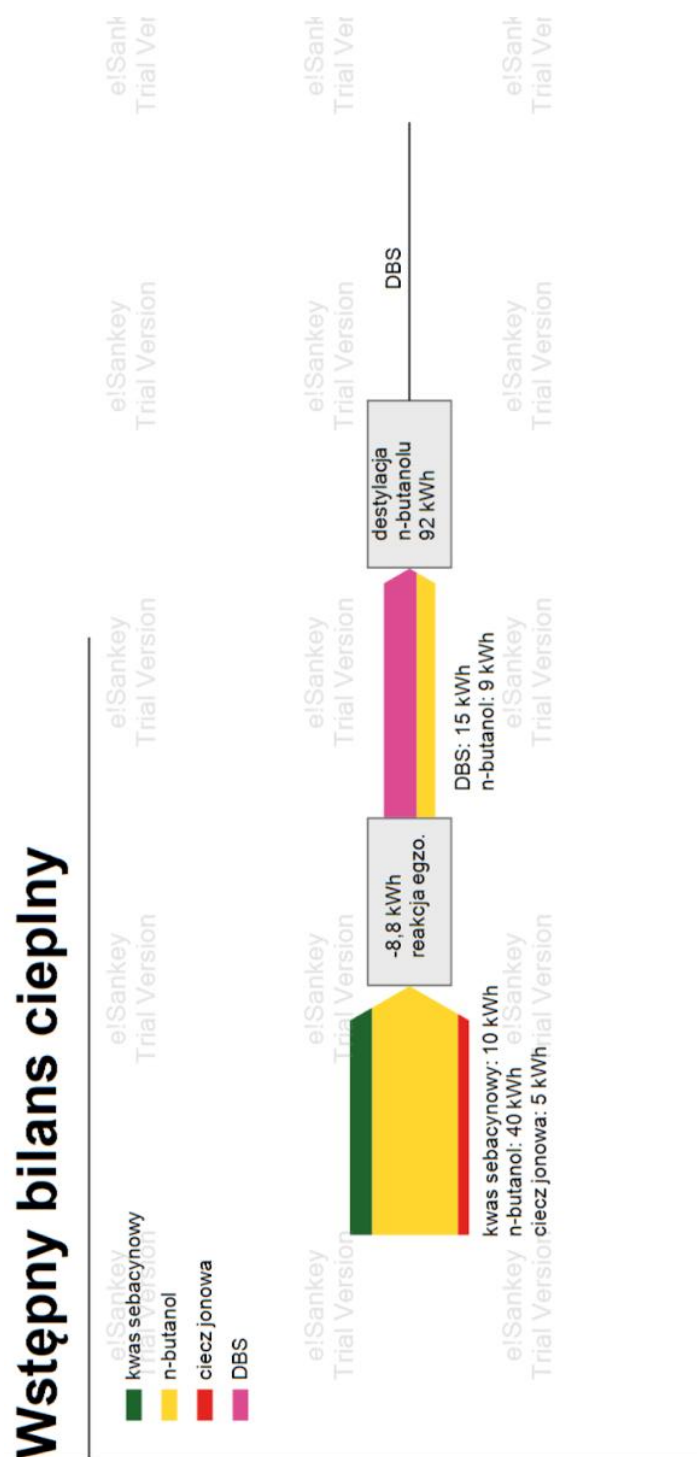
Rysunek 59. Schemat blokowy przebiegu procesu otrzymywania DBS

Zaproponowano uproszczony bilans masowy procesu. W pierwszym etapie do reaktora wprowadzany jest *n*-butanol oraz IL 3.0. Surowce są zawracane z etapów oczyszczania produktu. SA jest dodawany stopniowo porcjami do układu reakcyjnego. Do reaktora doprowadzany jest także strumień świeżego *n*-butanolu oraz IL 3.0, aby uzupełnić straty. Bilans obliczono przy założeniu otrzymania 1 t produktu z szarży. Zaproponowane warunki prowadzenia reakcji to: 15% mol. katalizatora względem kwasu sebacynowego; stosunek molowy kwasu sebacynowego do *n*-butanolu to 1:4, temperatura reakcji ≥ 90 °C. Po wyjściu z reaktora otrzymuje się mieszaninę dwufazową, składającą się z produktu, nieprzereagowanego *n*-butanolu, IL i wody. Cały strumień trafia do rozdzielacza grawitacyjnego, gdzie następuje rozdział faz. Górna warstwa zawiera *n*-butanol i DBS, natomiast dolna warstwa zawiera IL i wodę. Dolna faza kierowana jest na wyparkę, gdzie odparowywana jest woda, a IL zawracana do kolejnej szarży. Górna warstwa kierowana jest do ekstraktora, gdzie dodaje się 100 L heksanu na 109 kg mieszaniny poreakcyjnej oraz 100 L wody. Warstwę wodną prowadzi się do ścieków. Strumień heksanu, produktu i *n*-butanolu trafia na kolumny destylacyjne. Pierwsza destylacja prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 68°C, powoduje odparowanie heksanu i zawrócenie go do procesu ekstrakcji. Druga kolumna destylacyjna pracuje pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 117,7 °C, gdzie odparowywany jest *n*-butanol, który zawracany jest do reaktora. Po tych operacjach jednostkowych otrzymuje się plastyfikator DBS w ilości 1000 kg z 643 kg SA, przy założeniu 100% wydajności teoretycznej. Na **Rysunku 60**. przedstawiono bilans masowy Sankeya dla procesu otrzymywania 1000 kg DBS.

Zaproponowano wstępne założenia do bilansu cieplnego procesu otrzymywania 1 t DBS, **Rysunek 61**. Zbilansowano główne składniki strumieni: SA, *n*-butanol, IL 3.0, DBS, powstającą wodę. Wykonano obliczenia teoretyczne dla wydajności 100% DBS, nie uwzględniono strat ciepła. Wartości ciepła właściwego substancji chemicznych pobrano z ogólnodostępnych baz danych termodynamicznych NIST Chemistry WebBook, INFO THERM, Chemeo. Zbilansowano etapy: ogrzewanie reagentów do temperatury reakcji 90 °C, (199515 kJ), entalpię reakcji (-31792 kJ), ogrzewania DBS i *n*-butanolu do temperatury destylacji 118 °C (86096 kJ), oddestylowania *n*-butanolu (330234 kJ). Całkowitą energię zewnętrzną, którą należy dostarczyć do układu obliczono na 584053 kJ $\approx$ 162 kWh/ 1000 kg DBS $\approx$ 0,162 kWh/kg DBS. Najbardziej energochłonnym etapem procesu jest oddestylowanie alkoholu.



Rysunek 60. Bilans masowy Sankeya dla procesu otrzymywania 1000 kg plastyfikatora DBS.
Diagram przygotowany przy pomocy programu e!Sankey IPOINT



Rysunek 61. Założenia do wstępnego bilansu cieplnego otrzymywania 1000 kg DBS. Diagram przygotowany przy pomocy programu e!Sankey IPOINT

5.11. Podsumowanie i wnioski

W ramach wdrożeniowego projektu doktorskiego wykonano badania mające na celu opracowanie przesłanek, warunków i danych wsadowych do estryfikacji przebiegających w obecności kwasowych cieczy jonowych, których produkty można zastosować jako ekoplastyfikatory. Dobrano warunki prowadzenia syntez w celu otrzymania DBS, DBSn, DEHSn, DBA i DEHA. Innowacyjne podejście do syntezy pozwoliło rozwiązać niektóre problemy wynikające z zastosowania konwencjonalnych kwasów jako katalizatorów w przemysłowej produkcji tych substancji, takich jak: toksyczność, energochłonność jak i odpady. Wodorosiarczanowe ciecze jonowe charakteryzują się bowiem wysoką kwasowością, dużą aktywnością katalityczną oraz stabilnością w warunkach reakcji. Dodatkowo na ich potencjał aplikacyjny wpływa prostota syntezy, łatwy sposób wydzielania z mieszaniny poreakcyjnej, niska cena i możliwość recyklingu. Oddzielona faza IL, po wysuszeniu, może być poddawana recyklingowi ponad 10 razy bez żadnej utraty aktywności. Te cechy sprawiają, że ta metoda jawi się jako niezwykle perspektywiczna w praktyce przemysłowej.

Zaletą opisanej metody opiera się na zastosowaniu łagodnych warunków reakcji: 70–80 °C dla syntezy dialkilobursztynianów i adypinianów oraz $\geq 90^{\circ}\text{C}$ dla sebacynianu di-*n*-butylu, przy stosunku molowym alkoholu do kwasu 4:1 i tylko 15 mol% katalizatora. Ponadto, izolacja produktu poprzez prostą separację faz i destylację alkoholu zapewnia wysoką czystość końcowego estru.

W ramach projektu doktorskiego przygotowano przetwórcze założenia technologiczne oraz receptury mieszanek PVC z otrzymanym ekoplastyfikatorem DBS. Wykonano charakterystykę analityczną otrzymanego ekoplastyfikatora oraz oceniono jego właściwości fizykochemiczne i przetwórcze. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że:

- wraz ze wzrostem temperatury wzrasta również wydajność produktów reakcji. DBS najkorzystniej otrzymywać w temperaturze $\geq 90^{\circ}\text{C}$,
- nie zaobserwowano znaczących różnic w uzyskiwanych wydajnościach pomiędzy stosowaniem cieczy jonowej w ilości 15 % oraz 30 %. Zarówno zastosowanie 15 % mol i 30 % mol cieczy jonowej pozwala osiągnąć wysoką wydajność DBS 98-100 %,

- nadmiar stosowanego alkoholu jest istotny ze względu na równowagowy charakter reakcji estryfikacji. Najwyższą wydajność estru otrzymano przy zastosowaniu 6-krotnego molowego nadmiaru alkoholu w stosunku do kwasu karboksylowego, natomiast pogarsza się wtedy fazowość układu. Wytypowano 4-krotny nadmiar alkoholu jako najefektywniejszy sposób otrzymywania sebacynianu di-*n*-butylu.
- Otrzymany ekoplastyfikator DBS posiada bardzo dobre właściwości przetwórcze, świadczy o tym niska migracja 12,78% po 28 dniach badania oraz wyjątkowa plastyczność polimeru uplastycznionego DBS, wydłużenie próbki PVC-DBS wyniosło >350%.

Uzyskane wyniki świadczą o wysokim potencjale wdrożeniowym tej technologii. Właściwości funkcjonalne są korzystniejsze niż dla konwencjonalnych plastyfikatorów.

6. Wykaz osiągnięć naukowych

Wystąpienia konferencyjne:

- III Konferencja Naukowo-Technicznej w Gliwicach w dniach 29-30.10.2019, organizowana przez Polską Izbę Przemysłu Chemicznego oraz Politechnikę Śląską. Synteza ekoplastyfikatorów z półproduktów pochodzenia odnawialnego. Anna Tracz, komunikat ustny.
- I Regionalna Konferencja Innowacje – Innowacyjność 2022 „Innowacyjność Województwa Opolskiego w nowym okresie programowania Zielone Innowacje w przemyśle i rolnictwie”, 5-6.10.2022, Zakrzów. Synteza ekoplastyfikatorów z półproduktów pochodzenia odnawialnego, A. Tracz, S. Boncel, E. Pankalla, poster.

Publikacje:

- Ultra-long carbon nanotube-paraffin composites of record thermal conductivity and high phase change enthalpy among paraffin-based heat storage materials, A.W. Kuziel, G. Dzido, R. Turczyn, R.G. Jędrusiak, A. Kolanowska, A. Tracz, W. Zięba, A. Cyganiuk, A.P. Terzyk, S. Boncel*, *Journal of Energy Storage* **2021**, 36, 102396. DOI:10.1016/j.est.2021.102396
- Dialkyl succinates and adipates as alternative plasticizers – even more efficient synthesis, N. Barteczko, J. Więclawik, A. Tracz, E. Pankalla, K. Erfurt, P. Latos, S. Boncel*, K. Matuszek, A. Chrobok*, *Materials* **2021**, 14, 20, 6219. DOI:10.3390/ma14206219
- Kwas bursztynowy i kwas sebacynowy na szlaku produkcji plastyfikatorów, A. Tracz, E. Pankalla, S. Boncel, A. Chrobok, *Przemysł Chemiczny* **2022**, 101, 10. DOI:10.15199/62.2022.10.13
- Dibutyl Sebacate as PVC Ecoplasticizer - Economic Synthesis and Functional Properties, A. Tracz, S. Boncel, E. Pankalla, A. Chrobok, *Royal Society Open Science* **2025**, 12, 3, 241984. DOI:10.1098/rsos.241984

Inne:

- udział w kursie *Nature Masterclasses* na podstawie wniosku złożonego w programie wspierającym zwiększenie zdolności młodych naukowców w zakresie publikowania w wysoko punktowanych czasopismach oraz ubiegania się o prestiżowe projekty międzynarodowe.
- grant rektorski w ramach programu projakościowego na granty za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP10, czasopismach Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Dibutyl Sebacate as PVC Ecoplasticizer - Economic Synthesis and Functional Properties” w czasopiśmie *Royal Society Open Science*.

Sumaryczny IF

16,055

Sumaryczna punktacja ministerialna

410

7. Spis rysunków

Rysunek 1. Wzory ogólne estrów kwasów karboksylowych oraz estrów kwasu ftalowego	11
Rysunek 2. Wzory strukturalne wybranych plastyfikatorów ftalanowych: ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP), ftalan benzylobutylu (BBP), ftalan diizobutylu (DIBP), ftalan di-n-butylu (DBP), ftalan diizononylu (DINP), ftalan diizodecylu (DIDP)	12
Rysunek 3. Wzory strukturalne popularnych plastyfikatorów DINCH oraz TOTM.....	14
Rysunek 4. Wartość globalnego rynku plastyfikatorów PVC obecnie oraz w prognozach różnych źródeł ^{30–33}	24
Rysunek 5. Wykres przedstawiający wydłużenie przy zerwaniu próbek PVC uplastycznionego przy pomocy: D2EHSu, D2EHAz, D2EHS i porównawczo DEHP ³⁷	26
Rysunek 6. Struktura przykładowego kardanolu otrzymywanego głównie z oleju pozyskiwanego z orzechów nerkowca	28
Rysunek 7. Wzór strukturalny A-CAE ⁴⁵	29
Rysunek 8. Graficzne przedstawienie teorii plastyfikacji: teoria smarowania, teoria żelu, teoria wolnej objętości.....	32
Rysunek 9. Historyczny proces otrzymywania VCM w fazie gazowej.....	34
Rysunek 10. Polimeryzacja PVC z monomeru VCM.....	35
Rysunek 11. Schematyczne przedstawienie migracji plastyfikatora z polimeru do innego materiału	38
Rysunek 12. Wzór ogólny diestrów kwasu sebacynowego	39
Rysunek 13. Schemat reakcji otrzymywania DES	42
Rysunek 14. Wzór strukturalny cząsteczki estru DBS	43
Rysunek 15. Schemat syntezy DBS metodą estryfikacji Fischera	43
Rysunek 16. Cząsteczka kwasu sebacynowego.....	45
Rysunek 17. Schemat blokowy produkcji SA tradycyjną metodą przemysłową ²²	47
Rysunek 18. Schemat otrzymywania SA z oleju rycynowego ⁸¹	48
Rysunek 19. Olej rycynowy jako mieszanina wielu kwasów tłuszczowych	49
Rysunek 20. Wzór ogólny estrów kwasu adypinowego	51
Rysunek 21. Schemat syntezy DEHA z kwasu adypinowego i 2-etyloheksanolu.....	53
Rysunek 22. Metody otrzymywania kwasu adypinowego z substancji pochodzenia petrochemicznego: I- metoda tradycyjna rozpoczynająca się od benzenu; II- konwersja cykloheksanu bez udziału N ₂ O do kwasu adypinowego poprzez ozonowanie i promieniowanie	

UV; III- metoda „zielona” poprzez utlenianie cykloheksanu 30% nadtlaniem wodoru w rozpuszczalnikach organicznych w środowisku wolnym od halogenków ⁹⁴	54
Rysunek 23. Otrzymywanie kwasu bursztynowego z kwasu maleinowego metodą elektrochemiczną ¹⁰³	59
Rysunek 24. Schemat estryfikacji Fischera	60
Rysunek 25. Przykłady typowych kationów występujących w cieczach jonowych ¹¹¹	62
Rysunek 26. Przykłady typowych anionów występujących w cieczach jonowych ¹¹¹	62
Rysunek 27. Gęstościomierz DMA 4100M oraz refraktometr cyfrowy Abbemat 350, firmy Anton Paar. Zdjęcie wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.	71
Rysunek 28. Wykrawanie kształtek przeznaczonych do badania migracji plastyfikatora z tworzywa sztucznego. Zdjęcie wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. ..	72
Rysunek 29. Oznaczenie twardości Shore’a A przy pomocy twardościomierza firmy Zwick. Zdjęcie wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.	74
Rysunek 30. Urządzenie do przeprowadzenia stabilności termicznej PVC firmy Metrohm oraz naczynia reakcyjne. Zdjęcie wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.	76
Rysunek 31. Schemat blokowy estryfikacji zastosowanej w badaniach nad syntezą ekoplastyfikatorów	78
Rysunek 32. Estryfikacja kwasu bursztynowego, adypinowego i sebacynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem.	79
Rysunek 33. Mieszalnik Scientific LABTECH ENGINEERING LMX5-S-VSFI oraz LCM-12. Zdjęcie wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.	82
Rysunek 34. A) Wanna chłodząca, B) Wytłaczanie mieszanki „dry-blend”, C) linia do granulacji firmy ZAMAK MERCATOR z wytłaczarką dwuślimakową RES-2P/24A i granulatorem	85
Rysunek 35. A) Zdjęcie przedstawiające zgranulowany produkt. B) Zdjęcie przedstawiające zgranulowany LDPE	86
Rysunek 36. Prasa hydrauliczna Scientific firmy LabTech Engineering Company LTD	87
Rysunek 37. Zdjęcia przedstawiają granulaty przed procesem prasowania oraz otrzymane wypraski. Zdjęcia wykonane w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.	88
Rysunek 38. Wpływ ilości katalizatora IL 3.0 na postęp reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem. Warunki reakcji modelowej: n-BuOH:SA = 6:1 mol. (n-BuOH = 4,3907 g, SA = 2,0000 g), T = 110 °C, 1000 rpm. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Linie na wykresie służą tylko i wyłącznie zobrazowaniu	

tendencji/przebiegów. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników..... 92

Rysunek 39. Wpływ stosunku molowego reagentów na przebieg reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem. Warunki reakcji modelowej: SA: 2 g, 30% mol. kat. (3,0) IL/mol., $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1000 rpm. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Linie na wykresie służą tylko i wyłącznie zobrazowaniu tendencji/przebiegów. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników..... 94

Rysunek 40. Wpływ temperatury na postęp reakcji estryfikacji kwasu sebacynowego butan-1-olem. Warunki reakcji: n-BuOH:SA = 6:1 mol. (n-BuOH = 4,3907 g, SA = 2,0000 g), 15% mol. kat. (3,0) IL/mol. SA, 1000 rpm. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Linie na wykresie służą tylko i wyłącznie zobrazowaniu tendencji/przebiegów. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników..... 95

Rysunek 41. Wpływ ilości katalizatora na przebieg reakcji estryfikacji kwasu bursztynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem. Warunki reakcji: stosunek alkoholu do kwasu bursztynowego 4:1 mola, temperatura reakcji 70°C , 17 Hz. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Linie na wykresie służą tylko i wyłącznie zobrazowaniu tendencji/przebiegów. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników 96

Rysunek 42. Wpływ zastosowanego nadmiaru alkoholu (do syntez DBSn użyto butan-1-ol i do syntez DEHSn użyto 2-etyloheksan-1-ol) wobec kwasu bursztynowego w reakcjach estryfikacji z zastosowaniem butan-1-olu oraz 2-etyloheksan-1-olu. Warunki reakcji: 1mol kwasu bursztynowego, IL 2,7 (15% mol/mol kwasu bursztynowego (0,0025mol)), temperatura reakcji 60°C , 17Hz, czas reakcji 240 min. dla DBSn i 120 min. dla DEHSn. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą GC. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników 97

Rysunek 43. Wpływ temperatury na wydajność reakcji kwasu bursztynowego estryfikowanego butan-1-olem oraz 2-etyloheksanolem. Warunki reakcji: stosunek alkoholu do kwasu bursztynowego 4mol:1mol, IL 2,7 (15%mol/mol kwasu bursztynowego (0,0025mol)), czas reakcji: 120min. Za powstanie każdego punktu pomiarowego odpowiadają 2 pomiary metodą

GC. Dla każdego punktu pomiarowego przeprowadzono eksperymenty oddzielnie i niezależnie, aby zapewnić największą powtarzalność i dokładność wyników	98
Rysunek 44. Wpływ kompozycji cieczy jonowej na przebieg estryfikacji kwasu bursztynowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-2-olem. Warunki reakcji: alkohol 4 mole, kwas bursztynowy 1mol, temperatura reakcji 70°C, 17Hz	99
Rysunek 45. Wpływ ilości katalizatora na estryfikację kwasu adypinowego butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem. Warunki reakcji: alkohol 4mole, kwas adypinowy 1mol, temperatura reakcji 80°C, 17Hz.	101
Rysunek 46. Wpływ zastosowanego nadmiaru alkoholu wobec kwasu bursztynowego w reakcjach estryfikacji z zastosowaniem butan-1-olu oraz 2-etyloheksan-1-olu. Warunki reakcji: 1mol kwasu, IL 2,7 (15%mol/mol kwasu (0,0025 mol)), temperatura reakcji 80°C, 17Hz, czas reakcji 240 min. dla DBA i 120 min. dla DEHA.	102
Rysunek 47. Wpływ temperatury na wydajność reakcji kwasu adypinowego estryfikowanego butan-1-olem oraz 2-etyloheksanolem. Warunki reakcji: stosunek alkoholu do kwasu adypinowego 4mol:1mol, IL 2,7 (15%mol/mol kwasu (0,0025mol)), czas reakcji: 120min..	103
Rysunek 48. Wykres przedstawiający badanie recyklingu katalizatora w kolejnych cyklach. Warunki reakcji: IL 2,7 (15mol%/mol kwasu (0,0025mol)); stosunek alkoholu: do kwasu 4mol:1mol; temperatura reakcji 80°C, czas reakcji 240min	106
Rysunek 49. Porównanie twardości Shore'a A dla próbek PVC uplastycznionego za pomocą DBS, DEHT, DEHP.	108
Rysunek 50. Porównanie migracji z próbek PVC uplastycznionego przy pomocy DBS, DEHT, DEHP po 2, 4, 7 i 28 dniach badania	109
Rysunek 51. Wykres zależności siły [N] do wydłużenia próbki (uplastycznionego polimeru PVC przy udziale DBS, w momencie zerwania [%]	111
Rysunek 52. Maksymalne wydłużenie przy zerwaniu [%] oraz wytrzymałość na rozciąganie dla próbek PVC modyfikowanego przy pomocy DBS, DEHT, DEHP, σ_m – maksymalne naprężenie rozciągające rejestrowane podczas rozciągania próbki testowej aż do jej zerwania.....	111
Rysunek 53. Wykres przedstawiający zależność momentu obrotowego [Nm] i temperatury [°C] w czasie [min.] procesu badającego plastyfikowanie polimeru PVC.....	112
Rysunek 54. Widmo ^1H NMR sebacynianu di-(n)-butylu	114
Rysunek 55. Widmo ^{13}C NMR sebacynianu di-(n)-butylu	116
Rysunek 56. Konsumpcja DBS w podziale na regiony geograficzne 133	117
Rysunek 57. Światowa wartość rynku DBS wraz z przewidywaniem do 2033r. 133	118
Rysunek 58. Schemat blokowy otrzymywania katalizatora	120

Rysunek 59. Schemat blokowy przebiegu procesu otrzymywania DBS.....	121
Rysunek 60. Bilans masowy Sankeya dla procesu otrzymywania 1000 kg plastyfikatora DBS	123
Rysunek 61. Założenia do wstępnego bilansu cieplnego otrzymywania 1000 kg DBS	124

8. Spis tabel

Tabela 1. Przykładowe plastyfikatory w powszechnym użyciu handlowym ²²	18
Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne przykładowych plastyfikatorów estrowych ^{26,27}	21
Tabela 3. Wybrane estry kwasu sebacynowego	40
Tabela 4. Charakterystyka diestrów kwasu sebacynowego pod kątem użyteczności jako środki smarne	41
Tabela 5. Zestawienie najważniejszych wartości fizykochemicznych substancji DBS	43
Tabela 6. Zestawienie najważniejszych wartości fizykochemicznych SA ^{75,76}	45
Tabela 7. Zestawienie najważniejszych wartości fizykochemicznych oleju rycynowego ⁸⁷	50
Tabela 8. Porównanie podstawowych właściwości fizykochemicznych dla DEHA i DBA ^{88,89}	52
Tabela 9. Podstawowe właściwości fizykochemiczne kwasu adypinowego ^{92,93}	53
Tabela 10. Wzory strukturalne wybranych estrów kwasu bursztynowego	55
Tabela 11. Podstawowe właściwości fizykochemiczne kwasu bursztynowego ^{101,102}	58
Tabela 12. Podstawowe właściwości fizykochemiczne zastosowanego polimeru PVC, gwarantowane przez producenta	81
Tabela 13. Opracowana receptura mieszanki typu dry-blend	81
Tabela 14. Opis procesu wytwarzania mieszanki typu dry-blend wraz z parametrami mieszalnika	83
Tabela 15. Parametry wytłaczania na cylindrze wytłaczarki w poszczególnych strefach grzewczych	86
Tabela 16. Parametry wytłaczania na panelu sterującym wytłaczarką	87
Tabela 17. Zoptymalizowane parametry procesu prasowania tworzywa sztucznego	88
Tabela 18. Zestawienie używanych ilości SA i butan-1-olu do reakcji estryfikacji	90
Tabela 19. Wpływ intensywności mieszania na wydajność otrzymywania DBS	91
Tabela 20. Wpływ powiększenia skali syntezy na wydajność reakcji otrzymywania DBS. Warunki reakcji: n-BuOH:SA = 4:1 mola, 15%mol IL/mol SA, T = 100 °C	105
Tabela 21. Wyniki oznaczeń twardości Shore'a typu A dla PVC-DBS	107
Tabela 22. Wyniki oznaczenia migracji dla próbek PVC uplastycznionych za pomocą DBS	109
Tabela 23. Wynik badania stabilności termicznej PVC-DBS	110
Tabela 24. Wyniki oznaczeń analitycznych otrzymanego plastyfikatora DBS w porównaniu do wymagań technicznych DEHT	113
Tabela 25. Identyfikacja struktury ekoplastyfikatora DBS przy pomocy ¹ H NMR	114

Tabela 26. Identyfikacja struktury ekoplastyfikatora DBS przy pomocy ^{13}C NMR..... 115

Tabela 27. Istota procesu technologicznego otrzymywania ekoplastyfikatora DBS. 119

9. Literatura

- (1) Vieira, M. G. A.; da Silva, M. A.; dos Santos, L. O.; Beppu, M. M. Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (3), 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>.
- (2) Chaudhary, R. S.; Patel, T.; Kumar, J. R.; Chan, M. Effect of Substitution of Plasticizer Dibutyl Phthalate with Dibutyl Sebacate on Eudragit® RS30D Drug Release Rate Control. *Pharm. Dev. Technol.* **2019**, *24* (3), 276–282. <https://doi.org/10.1080/10837450.2018.1469151>.
- (3) Maskova, A. R.; Yarmukhametova, G. U.; Kinzyabulatova, D. F.; Rolnik, L. Z. Development of Environmentally Friendly PVC Compositions. *Nanotechnologies Constr. Sci. Internet-J.* **2022**, *14* (5), 373–380. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-373-380>.
- (4) Nagorka, R.; Birmili, W.; Schulze, J.; Koschorreck, J. Diverging Trends of Plasticizers (Phthalates and Non-Phthalates) in Indoor and Freshwater Environments—Why? *Environ. Sci. Eur.* **2022**, *34* (1), 46. <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00620-4>.
- (5) Howell, B. A.; Sun, W. Thermal Degradation of Esters/Ethers Derived from Tartaric Acid. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *122* (3), 1167–1175. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4934-0>.
- (6) Nagorka, R.; Koschorreck, J. Trends for Plasticizers in German Freshwater Environments – Evidence for the Substitution of DEHP with Emerging Phthalate and Non-Phthalate Alternatives. *Environ. Pollut.* **2020**, *262*, 114237. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114237>.
- (7) Vikhareva, I. N.; Aminova, G. K.; Mazitova, A. K. Development of a Highly Efficient Environmentally Friendly Plasticizer. *Polymers* **2022**, *14* (9), 1888. <https://doi.org/10.3390/polym14091888>.
- (8) Mazitova, A. K.; Aminova, G. K.; Maskova, A. R.; Yagafarova, G. G.; Mazitov, R. M. New Plasticizers for PVC-Compositions in Construction. *Nanotechnologies Constr. Sci. Internet-J.* **2017**, *9* (4), 48–63. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-48-63>.
- (9) Vikhareva, I. N.; Manojlović, D. The Effect of the Structure of the Alcohol Component on the Plasticizing Ability of the Ester of Aliphatic Dicarboxylic Acid. *Appl. Sci.* **2024**, *14* (23), 10953. <https://doi.org/10.3390/app142310953>.

- (10) Yu, B. Y.; Lee, A. R.; Kwak, S.-Y. Gelation/Fusion Behavior of PVC Plastisol with a Cyclodextrin Derivative and an Anti-Migration Plasticizer in Flexible PVC. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48* (5), 885–895. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.02.008>.
- (11) Elsiwi, B. M.; Garcia-Valdez, O.; Erythropel, H. C.; Leask, R. L.; Nicell, J. A.; Maric, M. Fully Renewable, Effective, and Highly Biodegradable Plasticizer: Di- *n* -Heptyl Succinate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (33), 12409–12418. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02859>.
- (12) Kumar, S. Recent Developments of Biobased Plasticizers and Their Effect on Mechanical and Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride): A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (27), 11659–11672. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02080>.
- (13) Jamarani, R.; Erythropel, H. C.; Nicell, J. A.; Leask, R. L.; Marić, M. How Green Is Your Plasticizer? *Polymers* **2018**, *10* (8), 834. <https://doi.org/10.3390/polym10080834>.
- (14) Waskitoaji, W.; Triwulandari, E.; Haryono, A. Synthesis of Plasticizers Derived from Palm Oil and Their Application in Polyvinyl Chloride. *Procedia Chem.* **2012**, *4*, 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.044>.
- (15) Wypych G. 2012 *Handbook of Plasticizers 2nd Edition*; ChemTec Publishing.
- (16) Gooch, J. W. 2010 *Encyclopedic Dictionary of Polymers*; Springer Science & Business Media.
- (17) Stanciu, I. A Review: Other Types of Esters Used as Plasticizers. *Int. J. Chem. Stud.* **2025**, *13* (1), 46–47. <https://doi.org/10.22271/chemi.2025.v13.i1a.12501>.
- (18) Bocqué, M.; Voirin, C.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Robin, J.-J. Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2016**, *54* (1), 11–33. <https://doi.org/10.1002/pola.27917>.
- (19) Erythropel, H. C.; Shipley, S.; Börmann, A.; Nicell, J. A.; Maric, M.; Leask, R. L. Designing Green Plasticizers: Influence of Molecule Geometry and Alkyl Chain Length on the Plasticizing Effectiveness of Diester Plasticizers in PVC Blends. *Polymer* **2016**, *89*, 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.02.031>.
- (20) Zawada, K.; Plichta, A.; Jańczewski, D.; Hajmowicz, H.; Florjańczyk, Z.; Stępień, M.; Sobiecka, A.; Synoradzki, L. Esters of Tartaric Acid, a New Class of Potential “Double Green” Plasticizers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (7), 5999–6007.
- (21) Vikhareva, I. N.; Kruchinina, P.; Manojlović, D. The Effect of Dicarboxylic Acid Structure on the Plasticizing Ability of Its Ester. *Polymers* **2024**, *16* (23), 3372. <https://doi.org/10.3390/polym16233372>.

- (22) Tracz, A.; Pankalla, E.; Boncel, S.; Chrobok, A. Kwas bursztynowy i kwas sebacynowy na szlaku produkcji plastyfikatorów. *Przem. Chem.* **2022**, *T. 101*, nr 10. <https://doi.org/10.15199/62.2022.10.13>.
- (23) Walters, P.; Cadogan, D. F.; Howick, C. J. Plasticizers. 2020 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a20_439.pub2.
- (24) Somwanshi, S. B.; Dolas, R. T.; Wagh, V. D.; Kotade, K. B. PHARMACEUTICALLY USED PLASTICIZERS: A REVIEW, *EJBPS.* **2016**, *3* (2), 277-285
- (25) Kolwzan, B.; Gryglewicz, S. Synthesis and Biodegradability of Some Adipic and Sebacic Esters. *J. Synth. Lubr.* **2003**, *20* (2), 99–107. <https://doi.org/10.1002/jsl.3000200202>.
- (26) Wypych, G. 2017 *Handbook of Plasticizers*; Elsevier.
- (27) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley, 2000. <https://doi.org/10.1002/14356007>.
- (28) Stuart, A.; McCallum, M. M.; Fan, D.; LeCaptain, D. J.; Lee, C. Y.; Mohanty, D. K. Poly(Vinyl Chloride) Plasticized with Succinate Esters: Synthesis and Characterization. *Polym. Bull.* **2010**, *65* (6), 589–598. <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0271-4>.
- (29) Vikhareva, I. N.; Aminova, G. K.; Abdrakhmanova, L. K.; Mazitova, A. K. Biodegradation Chemistry of New Adipate Plasticizers. *J. Phys. Conf. Ser.* **2021**, *2094* (5), 052032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2094/5/052032>.
- (30) <https://www.fortunebusinessinsights.com/> (accessed 2025-07-14).
- (31) <https://www.acumenresearchandconsulting.com> (accessed 2025-07-14).
- (32) <https://www.globenewswire.com/> (accessed 2025-07-14).
- (33) <https://www.marketsandmarkets.com/> (accessed 2025-07-14).
- (34) Delhomme, C.; Weuster-Botz, D.; Kühn, F. E. Succinic Acid from Renewable Resources as a C₄ Building-Block Chemical—a Review of the Catalytic Possibilities in Aqueous Media. *Green Chem.* **2009**, *11* (1), 13–26. <https://doi.org/10.1039/B810684C>.
- (35) Zhang, Z.; Jiang, P.; Liu, D.; Feng, S.; Zhang, P.; Wang, Y.; Fu, J.; Agus, H. Research Progress of Novel Bio-Based Plasticizers and Their Applications in Poly(Vinyl Chloride). *J. Mater. Sci.* **2021**, *56* (17), 10155–10182. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05934-x>.
- (36) Etuk, I. F.; Inyang, U. E. Applications of Various Plasticizers in the Plastic Industry - Review. *Int. J. Eng. Mod. Technol.* **2024**, *10* (1).

- (37) Jafri, N. H. N.; Abu Othman, N. H.; Mohamad Yusoff, Mohd. F. Comparison of Performance and Characteristic of Suberate, Azelate and Sebacate as PVC Plasticizers. *Sains Malays.* **2023**, *52* (3), 805–819. <https://doi.org/10.17576/jsm-2023-5203-10>.
- (38) Mukherjee, S.; Ghosh, M. Performance Evaluation and Biodegradation Study of Polyvinyl Chloride Films with Castor Oil-based Plasticizer. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2020**, *97* (2), 187–199. <https://doi.org/10.1002/aocs.12294>.
- (39) Najafi, V.; Abdollahi, H. Internally Plasticized PVC by Four Different Green Plasticizer Compounds. *Eur. Polym. J.* **2020**, *128*, 109620. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109620>.
- (40) Jia, P.; Xia, H.; Tang, K.; Zhou, Y. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review. *Polymers* **2018**, *10* (12), 1303. <https://doi.org/10.3390/polym10121303>.
- (41) Brostow, W.; Lu, X.; Osmanson, A. T. Nontoxic Bio-Plasticizers for PVC as Replacements for Conventional Toxic Plasticizers. *Polym. Test.* **2018**, *69*, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.007>.
- (42) <https://www.boryszewerg.com.pl/wp-content/uploads/2019/04/karta-techniczna-produktu-tds-ergoplast-es-wersja-polska.pdf> (accessed 2025-09-13).
- (43) Saabome Samuel Muobom; Sangmyung University, Seoul, South Korea. Title: A Review on Plasticizers and Eco-Friendly Bioplasticizers: Biomass Sources and Market. *Int. J. Eng. Res.* **2020**, *V9* (05), IJERTV9IS050788. <https://doi.org/10.17577/IJERTV9IS050788>.
- (44) Liu, J.; Yuan, R.; Sang, Q.; Dang, L.; Gao, L.; Xu, B.; Xu, S. Effect of Acetylated Citrate Plasticizer on Mechanical Properties of Poly(Vinyl Chloride). *Mater. Chem. Phys.* **2023**, *295*, 127068. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127068>.
- (45) Feng, S.; Jiang, P.; Zhang, P.; Cui, Z.; Lu, M.; Chen, S.; Sheng, X.; Haryono, A. Ricinoleic Acid-Based Plasticizer with Excellent Optical Properties for PVC Polymers. *Ind. Crops Prod.* **2023**, *199*, 116699. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116699>.
- (46) Zajezińska, A.; Ptak, S. Badania biodegradowalności smarów plastycznych. *Nafta-Gaz* **2015**, *71*, 10.
- (47) Szlezyngier W., Brzozowski Z., 2012. *Tworzywa Sztuczne Tom II polimery specjalne i inżynieryjne*. Wyd. Ośw. FOSZE
- (48) Mazitova, A. K.; Aminova, G. K.; Vikhareva, I. N. Designing of Green Plasticizers and Assessment of the Effectiveness of Their Use. *Polymers* **2021**, *13* (11), 1761. <https://doi.org/10.3390/polym13111761>.

- (49) Stickney, P. B.; Cheyney, L. E. Plasticizers for Rubbers and Resins. *J. Polym. Sci.* **1948**, 3 (2), 231–245. <https://doi.org/10.1002/pol.1948.120030210>.
- (50) Godwin, A. D. 2017. *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)*; Kutz, M., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8.00025-0>.
- (51) Saeki, Y.; Emura, T. Technical Progresses for PVC Production. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27 (10), 2055–2131. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00039-4).
- (52) Daniels, P. H. A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-plasticizer Interaction. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2009**, 15 (4), 219–223. <https://doi.org/10.1002/vnl.20211>.
- (53) <https://app.indexbox.io/> (accessed 2025-08-05).
- (54) Howell, B. A.; Sun, W. Biobased Plasticizers from Tartaric Acid, an Abundantly Available, Renewable Material. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, [acs.iecr.8b03486](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03486). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03486>.
- (55) *PVC Handbook*, 1. ed.; Wilkes, C. E., Summers, J. W., Daniels, C. A., Berard, M. T., Eds.; Hanser Gardner: Cincinnati, Ohio, 2005.
- (56) Czogała, J.; Pankalla, E.; Turczyn, R. Recent Attempts in the Design of Efficient PVC Plasticizers with Reduced Migration. *Materials* **2021**, 14 (4), 844. <https://doi.org/10.3390/ma14040844>.
- (57) *Manufacture and Processing of PVC*, 1. ed, reprinted.; Burgess, R. H., Ed.; Elsevier: London, 1986.
- (58) Cheremisinoff, N. P. *Advanced Polymer Processing Operations*; William Andrew, 1998.
- (59) Huang, H.-H.; Yorkgitis, E. M.; Wilkes, G. L. A Morphological Study on the Plasticization of Poly(Vinyl Chloride) by Diethylhexyl Succinate and Dibutyl Phthalate. *J. Macromol. Sci. Part B* **1993**, 32 (2), 163–181. <https://doi.org/10.1080/00222349308215478>.
- (60) Ma, Y.; Liao, S.; Li, Q.; Guan, Q.; Jia, P.; Zhou, Y. Physical and Chemical Modifications of Poly(Vinyl Chloride) Materials to Prevent Plasticizer Migration - Still on the Run. *React. Funct. Polym.* **2020**, 147, 104458. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104458>.
- (61) Hakkarainen, M. Migration of Monomeric and Polymeric PVC Plasticizers. In *Chromatography for Sustainable Polymeric Materials*; Albertsson, A.-C., Hakkarainen, M., Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 211, pp 159–185. https://doi.org/10.1007/12_2008_140.

- (62) Chen, Y.; Zhou, S.; Pan, S.; Zhao, D.; Wei, J.; Zhao, M.; Fan, H. Methods for Determination of Plasticizer Migration from Polyvinyl Chloride Synthetic Materials: A Mini Review. *J. Leather Sci. Eng.* **2022**, *4* (1), 8. <https://doi.org/10.1186/s42825-022-00081-8>.
- (63) Narayan, R. C.; Madras, G. Esterification of Sebacic Acid in Near-Critical and Supercritical Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (10), 2641–2649. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04769>.
- (64) Mirci, L. E.; Boran, S.; Pode, V.; Resiga, D. Synthetic Lubricants Based on Sebacic Complex Esters. *J. Synth. Lubr.* **2007**, *24* (1), 51–63. <https://doi.org/10.1002/jsl.28>.
- (65) Fligor, K. K.; Sumner, J. K. Resinous Plasticizers From Sebacic Acid. *Ind. Eng. Chem.* **1945**, *37* (5), 504–508. <https://doi.org/10.1021/ie50425a031>.
- (66) Abdo Ahmed, W.; Salimon, J.; Ambar Yarmo, M. Lubricity Characterizations of Sebacic Acid Based Ester. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.* **2014**, *4* (1), 1. <https://doi.org/10.18517/ijaseit.4.1.355>.
- (67) Chapman, J.; Regan, F. Sebacic and Succinic Acid Derived Plasticised PVC for the Inhibition of Biofouling in Its Initial Stages. *J. Appl. Biomater. Biomech.* **2011**, *9* (3), 176–184. <https://doi.org/10.5301/JABB.2011.8787>.
- (68) Khodadadi Moghaddam, M.; Gholami, M. R. Preparation of Titania Based Solid Strong Acid and Study of Its Catalytic Activity in Esterification of Phthalic Anhydride and Sebacic Acid. *Mater. Lett.* **2006**, *60* (6), 715–719. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.069>.
- (69) <https://www.cpssc.gov/s3fs-public/ToxicityReviewforDibutylSebacate062019.pdf> (accessed 2025-02-25).
- (70) Vasishtha, A. K.; Trivedi, R. K.; Das, G. Sebacic Acid and 2-Octanol from Castor Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1990**, *67* (5), 333–337. <https://doi.org/10.1007/BF02539685>.
- (71) Tracz, A.; Boncel, S.; Pankalla, E.; Chrobok, A. Dibutyl Sebacate as PVC Ecoplasticizer—Economic Synthesis and Functional Properties. *R. Soc. Open Sci.* **2025**, *12* (3), 241984. <https://doi.org/10.1098/rsos.241984>.
- (72) Jagarlapudi, S. S.; Cross, H. S.; Das, T.; Goddard, W. A. Thermomechanical Properties of Nontoxic Plasticizers for Polyvinyl Chloride Predicted from Molecular Dynamics Simulations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (20), 24858–24867. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c02354>.
- (73) Hansen CM. 2007 *Hansen solubility parameters: A User's Handbook, Second Edition*. Routledge & CRC Press.

- (74) Johnson, R. W. The Chemistry of Dibasic and Polybasic Fatty Acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61* (2), 241–246. <https://doi.org/10.1007/BF02678776>.
- (75) <https://www.carlroth.com/pl/pl/kwas-sebacynowy> (accessed 2025-08-04)
- (76) <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/84809?userType=anonymous> (accessed 2025-08-04).
- (77) Jeon, W.-Y.; Jang, M.-J.; Park, G.-Y.; Lee, H.-J.; Seo, S.-H.; Lee, H.-S.; Han, C.; Kwon, H.; Lee, H.-C.; Lee, J.-H.; Hwang, Y.-T.; Lee, M.-O.; Lee, J.-G.; Lee, H.-W.; Ahn, J.-O. Microbial Production of Sebacic Acid from a Renewable Source: Production, Purification, and Polymerization. *Green Chem.* **2019**, *21* (23), 6491–6501. <https://doi.org/10.1039/C9GC02274K>.
- (78) Azcan, N.; Demirel, E. Obtaining 2-Octanol, 2-Octanone, and Sebacic Acid from Castor Oil by Microwave-Induced Alkali Fusion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (6), 1774–1778. <https://doi.org/10.1021/ie071345u>.
- (79) Sugiharto, Y. E. C.; Lee, H.; Fitriana, A. D.; Lee, H.; Jeon, W.; Park, K.; Ahn, J.; Lee, H. Effect of Decanoic Acid and 10-Hydroxydecanoic Acid on the Biotransformation of Methyl Decanoate to Sebacic Acid. *AMB Express* **2018**, *8* (1), 75. <https://doi.org/10.1186/s13568-018-0605-4>.
- (80) Zhang, F.; Huang, C.; Xu, T. Production of Sebacic Acid Using Two-Phase Bipolar Membrane Electrodialysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (16), 7482–7488. <https://doi.org/10.1021/ie900485k>.
- (81) Yu, S.; Cui, J.; Zhong, C.; Meng, J.; Xue, T. Green Process without Thinning Agents for Preparing Sebacic Acid via Solid-Phase Cleavage. *ACS Omega* **2019**, *4* (4), 6697–6702. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00577>.
- (82) Anandan, S.; Kumar, G. K. A.; Ghosh, J.; Ramachandra, K. S. Effect of Different Physical and Chemical Treatments on Detoxification of Ricin in Castor Cake. *Anim. Feed Sci. Technol.* **2005**, *120* (1–2), 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2004.10.002>.
- (83) Ogunniyi, D. Castor Oil: A Vital Industrial Raw Material. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97* (9), 1086–1091. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028>.
- (84) Anandan, S.; Kumar, G. K. A.; Ghosh, J.; Ramachandra, K. S. Effect of Different Physical and Chemical Treatments on Detoxification of Ricin in Castor Cake. *Anim. Feed Sci. Technol.* **2005**, *120* (1–2), 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2004.10.002>.

- (85) Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Castor Oil as a Renewable Resource for the Chemical Industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112* (1), 10–30. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900138>.
- (86) Naughton, F. C. Production, Chemistry, and Commercial Applications of Various Chemicals from Castor Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1974**, *51* (3), 65–71. <https://doi.org/10.1007/BF00000015>.
- (87) <https://gdziepolek.blob.core.windows.net/product-documents/doc140175/olej-rycynowy-pierwszego-tloczenia-ulotka.pdf> (accessed 2025-08-04).
- (88) <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/309494?userType=anonymous> (accessed 2025-08-04).
- (89) <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/525197?userType=anonymous> (accessed 2025-08-04).
- (90) Albanese, D. C. M. Conversion of Adipic Acid to Bis-2-Ethylhexyl Adipate Overcoming Equilibrium Constraints: A Laboratory Experiment. *J. Chem. Educ.* **2023**, *100* (1), 361–365. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00951>.
- (91) Polen, T.; Spelberg, M.; Bott, M. Toward Biotechnological Production of Adipic Acid and Precursors from Biorenewables. *J. Biotechnol.* **2013**, *167* (2), 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2012.07.008>.
- (92) https://www.carlroth.com/pl/pl/kwas_adypinowy (accessed 2025-09-02)
- (93) https://chempur.pl/pliki/karty_charakterystyk/kwas_adypinowy.pdf (accessed 2025-08-07).
- (94) Deng, Y.; Ma, L.; Mao, Y. Biological Production of Adipic Acid from Renewable Substrates: Current and Future Methods. *Biochem. Eng. J.* **2016**, *105*, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.08.015>.
- (95) Baek, S.-Y.; Kim, Y.-W.; Chung, K.; Yoo, S.-H.; Kim, N. K.; Kim, Y.-J. Synthesis of Succinic Acid Alkyl Half-Ester Derivatives with Improved Lubricity Characteristics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (9), 3564–3568. <https://doi.org/10.1021/ie202137r>.
- (96) Ledniowska, K.; Nosal-Kovalenko, H.; Janik, W.; Krasuska, A.; Stańczyk, D.; Sabura, E.; Bartoszewicz, M.; Rybak, A. Effective, Environmentally Friendly PVC Plasticizers Based on Succinic Acid. *Polymers* **2022**, *14* (7), 1295. <https://doi.org/10.3390/polym14071295>.
- (97) <https://patents.google.com/patent/US9249073B2/en> (accessed 2021-03-02).

- (98) Arason, K. M.; Bergmeier, S. C. THE SYNTHESIS OF SUCCINIC ACIDS AND DERIVATIVES. A REVIEW. *Org. Prep. Proced. Int.* **2002**, 34 (4), 337–366. <https://doi.org/10.1080/00304940209458074>.
- (99) Nghiem, N.; Kleff, S.; Schwegmann, S. Succinic Acid: Technology Development and Commercialization. *Fermentation* **2017**, 3 (2), 26. <https://doi.org/10.3390/fermentation3020026>.
- (100) <https://www.360researchreports.com/press-release/succinic-acid-15557> (accessed 2025-08-05).
- (101) https://chempur.pl/pliki/karty_charakterystyk/kwas_bursztynowy.pdf (accessed 2025-08-05).
- (102) https://www.carlroth.com/pl/pl/kwas_sebacynowy (accessed 2025-09-02)
- (103) Muzumdar, A. V.; Sawant, S. B.; Pangarkar, V. G. Reduction of Maleic Acid to Succinic Acid on Titanium Cathode. *Org. Process Res. Dev.* **2004**, 8 (4), 685–688. <https://doi.org/10.1021/op0300185>.
- (104) Bechthold, I.; Bretz, K.; Kabasci, S.; Kopitzky, R.; Springer, A. Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31 (5), 647–654. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800063>.
- (105) Lakeev, S. N.; Maydanova, I. O.; Mullakhmetov, R. F.; Davydova, O. V. Ester Plasticizers for Polyvinyl Chloride. *Russ. J. Appl. Chem.* **2016**, 89 (1), 1–15. <https://doi.org/10.1134/S1070427216010018>.
- (106) Takagaki, A.; Toda, M.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. Esterification of Higher Fatty Acids by a Novel Strong Solid Acid. *Catal. Today* **2006**, 116 (2), 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.037>.
- (107) Parmar, J. A.; Gandhi, D. R.; Chopda, L. V.; Rana, P. H. Esterification of Bioplatfrom Molecule Succinic Acid Using ZSM-5 and HZSM-5 Catalysts. *Indian Chem. Eng.* **2021**, 63 (1), 75–83. <https://doi.org/10.1080/00194506.2019.1699872>.
- (108) Villa, C.; Mariani, E.; Loupy, A.; Grippo, C.; Grossi, G. C.; Bargagna, A. Solvent-Free Reactions as Green Chemistry Procedures for the Synthesis of Cosmetic Fatty Esters. *Green Chem.* **2003**, 5 (5), 623. <https://doi.org/10.1039/b306948f>.
- (109) Xie, C.; Li, H.; Li, L.; Yu, S.; Liu, F. Synthesis of Plasticizer Ester Using Acid-Functionalized Ionic Liquid as Catalyst. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 151 (2–3), 847–850. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.113>.
- (110) Kowalska, S.; Stepnowski, P.; Buszewski, B. O cieczach jonowych - właściwości i analityka. *Anal. Nauka Prakt.* **2006**, nr 3, 4–9.

- (111) Borowiecki, P.; Bretner, M.; Pleniewicz, J. IONIC LIQUIDS AND POTENTIAL AREAS OF THEIR APPLICATIONS IN CHEMICAL INDUSTRY. *Wiad. Chem.* **2015**, 69, 3-4
- (112) Matuszek, K.; Chrobok, A.; Coleman, F.; Seddon, K. R.; Swadźba-Kwaśny, M. Tailoring Ionic Liquid Catalysts: Structure, Acidity and Catalytic Activity of Protic Ionic Liquids Based on Anionic Clusters, $[(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4)_x]^-$ ($x = 0, 1, \text{ or } 2$). *Green Chem.* **2014**, 16 (7), 3463–3471. <https://doi.org/10.1039/C4GC00415A>.
- (113) Barteczko, N.; Więclawik, J.; Tracz, A.; Pankalla, E.; Erfurt, K.; Latos, P.; Boncel, S.; Matuszek, K.; Chrobok, A. Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers—Even More Efficient Synthesis. *Materials* **2021**, 14 (20), 6219. <https://doi.org/10.3390/ma14206219>.
- (114) Chowdhury, S.; Mohan, R. S.; Scott, J. L. Reactivity of Ionic Liquids. *Tetrahedron* **2007**, 63 (11), 2363–2389. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.11.001>.
- (115) Matuszek, K.; Brzeczek-Szafran, A.; Kobus, D.; MacFarlane, D. R.; Swadźba-Kwaśny, M.; Chrobok, A. Protic Ionic Liquids Based on Oligomeric Anions $[(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4)_x]^-$ ($x = 0, 1, \text{ or } 2$) for a Clean ϵ -Caprolactam Synthesis. *Aust. J. Chem.* **2019**, 72 (2), 130. <https://doi.org/10.1071/CH18384>.
- (116) Przypis, M.; Matuszek, K.; Chrobok, A.; Swadźba-Kwaśny, M.; Gillner, D. Inexpensive and Tuneable Protic Ionic Liquids Based on Sulfuric Acid for the Biphasic Synthesis of Alkyl Levulinate. *J. Mol. Liq.* **2020**, 308, 113166. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113166>.
- (117) Grymel, A.; Latos, P.; Matuszek, K.; Erfurt, K.; Barteczko, N.; Pankalla, E.; Chrobok, A. Sustainable Method for the Synthesis of Alternative Bis(2-Ethylhexyl) Terephthalate Plasticizer in the Presence of Protic Ionic Liquids. *Catalysts* **2020**, 10 (4), 457. <https://doi.org/10.3390/catal10040457>.
- (118) Latos, P.; Gabzdyl, J.; Erfurt, K.; Łukowiec, D.; Maximenko, A.; Jurczyk, S.; Chrobok, A. Incorporation of Zinc into the Protic Imidazolium-Based Ionic Liquid: A Novel Catalytic Route to Esters Plasticizers. *Catal. Today* **2024**, 439, 114806. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114806>.
- (119) https://www.mt.com/us/en/home/library/know-how/lab-analytical-instruments/moisture_determination_by_karl_fischer.html (accessed 2025-09-15).
- (120) Hazen, A. THE MEASUREMENT OF THE COLORS OF NATURAL WATERS, 1896.
- (121) *PN-EN ISO 177:2017-02*.

- (122) Dorosz, U.; Barteczko, N.; Latos, P.; Erfurt, K.; Pankalla, E.; Chrobok, A. Highly Efficient Biphasic System for the Synthesis of Alkyl Lactates in the Presence of Acidic Ionic Liquids. *Catalysts* **2020**, *10* (1), 37. <https://doi.org/10.3390/catal10010037>.
- (123) Fenollar, O.; Sanchez-Nacher, L.; Garcia-Sanoguera, D.; López, J.; Balart, R. The Effect of the Curing Time and Temperature on Final Properties of Flexible PVC with an Epoxidized Fatty Acid Ester as Natural-Based Plasticizer. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44* (14), 3702–3711. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3495-7>.
- (124) King, R.; Grau-Bové, J.; Curran, K. Plasticiser Loss in Heritage Collections: Its Prevalence, Cause, Effect, and Methods for Analysis. *Herit. Sci.* **2020**, *8* (1), 123. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00466-0>.
- (125) Cui, M.; Zhang, L.; Lou, P.; Zhang, X.; Han, X.; Zhang, Z.; Zhu, S. Study on Thermal Degradation Mechanism of Heat-Resistant Epoxy Resin Modified with Carboranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *176*, 109143. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109143>.
- (126) Ledniowska, K.; Janik, W.; Nosal-Kovalenko, H.; Sabura, E.; Basiak, E.; Jaszkievicz, A.; Rybak, A. Epoxidized Esters of Succinic Acid, Oleic Acid and Propylene Glycol as an Effective Bioplasticizer for PVC: A Study of Processing Conditions on the Physico-Chemical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2024**, *141* (15), e55218. <https://doi.org/10.1002/app.55218>.
- (127) Lindström, A.; Hakkarainen, M. Environmentally Friendly Plasticizers for Poly(Vinyl Chloride)—Improved Mechanical Properties and Compatibility by Using Branched Poly(Butylene Adipate) as a Polymeric Plasticizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100* (3), 2180–2188. <https://doi.org/10.1002/app.23633>.
- (128) Eslami, Z.; Elkoun, S.; Robert, M.; Adjallé, K. A Review of the Effect of Plasticizers on the Physical and Mechanical Properties of Alginate-Based Films. *Molecules* **2023**, *28* (18), 6637. <https://doi.org/10.3390/molecules28186637>.
- (129) <https://chemceed.com/products/dibutyl-sebacate-dbs/> (accessed 2025-09-02).
- (130) <https://www.products.palmerholland.com/products/dibutyl-sebacate> (accessed 2025-09-02).
- (131) <https://echa.europa.eu/hr/registration-dossier/-/registered-dossier/16127> (accessed 2025-09-02).
- (132) <https://www.eastharbourgroup.com/storage/download-files/dibutyl-sebacate/Dibutyl-Sebacate-MSDS-563.pdf> (accessed 2025-09-02).

- (133) <https://www.verifiedmarketreports.com/product/global-dibutyl-sebacate-market-insights-forecast-to-2025/> (accessed 2025-09-02).
- (134) <https://www.cognitivemarketresearch.com/dibutyl-sebacate-%28dbs%29-%28cas-109-43-3%29-market-report> (accessed 2025-09-02).
- (135) https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Dibutyl_Sebacate.html (accessed 2025-09-02).
- (136) <https://gjchemical.com/chemical-distributor/dibutyl-sebacate-dbs-supplier-159.aspx> (accessed 2025-09-02).
- (137) <https://www.thomasnet.com/suppliers/usa/dibutyl-sebacate-22452601> (accessed 2025-09-02).
- (138) <https://www.fishersci.nl/shop/products/dibutyl-sebacate-93-thermo-scientific/10410831> (accessed 2025-09-02).
- (139) <https://www.calpaclab.com/dibutyl-sebacate-1l-each/spc-d2915-1lt> (accessed 2025-09-02).
- (140) <https://www.imarcgroup.com/sebacic-acid-pricing-report> (accessed 2025-09-02).
- (141) https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Sebacic_Acid.html (accessed 2025-09-02).