

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII POLIMERÓW

mgr inż. Joanna Czogała

Nauki chemiczne

PRACA DOKTORSKA

Nowe polimeryczne i mieszane plastyfikatory
polichlorku winylu o istotnie ograniczonej
lub zerowej migracji

Promotor: prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski

Opiekun pomocniczy: dr Ewa Pankalla

dr inż. Roman Turczyn

GLIWICE, 2023 r.

Praca finansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu
„Doktorat wdrożeniowy”

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi: prof. dr hab. inż. Mieczysławowi Łapkowskiemu oraz opiekunom dr Ewie Pankalli i dr inż. Romanowi Turczyn za opiekę naukową, zaufanie, poświęcony czas i możliwość rozwoju, a także cierpliwość i ogromną pomoc w trakcie realizacji prac badawczych.

Dziękuję również Koleżankom i Kolegom z Centrum Badawczo-Rozwojowego Grupy Azoty ZAK S.A. za wsparcie oraz za pomoc przy pracach badawczych.

Spis treści

Wykaz zastosowanych skrótów	5
1. Wstęp.....	7
2. Przegląd literaturowy	10
2.1 Mechanizm plastyfikacji.....	10
2.2 Podział i rodzaje plastyfikatorów	12
2.3 Reakcja transestryfikacji i katalizatory cynoorganiczne	15
2.4 Reakcja hydrosililowania	17
2.5 Przygotowanie tworzywa	18
2.6 Metody badania efektywności plastyfikacji i stabilności układu plastyfikator - PCW ..	21
2.6.1 Odporność na migrację	22
2.6.2 Temperatura zeszklenia.....	23
2.6.3 Badanie właściwości wytrzymałościowych.....	24
2.6.4 Stabilność termiczna	25
2.7 Badania nad nowymi plastyfikatorami	26
2.7.1 Plastyfikatory pierwszorzędowe	27
2.7.2 Plastyfikatory drugorzędowe	32
3. Cel i zakres pracy	35
4. Część eksperymentalna	37
4.1 Odczynniki.....	37
4.2 Synteza i analiza związków	38
4.2.1 Reakcje transestryfikacji	38
4.2.2 Reakcje sprzęgania.....	41
4.2.3 Chromatografia Gazowa	42
4.3 Przygotowanie plastyfikowanych tworzyw PCW	43
4.3.1 Metoda wylewania folii	43
4.3.2 Metoda klasyczna.....	43
4.4 Badania aplikacyjne otrzymanych tworzyw	44
4.4.1 Odporność na migrację do LDPE	44
4.4.2 Odporność na ekstrakcję	45
4.4.3 Właściwości wytrzymałościowe	45
4.4.4 Stabilność termiczna metodą termograwimetryczną	46
4.4.5 Temperatura zeszklenia.....	46
4.4.6 Badanie powierzchni i przekroju pod mikroskopem SEM	46

5. Wyniki i dyskusja	47
5.1 Porównanie metod przygotowania plastyfikowanego PCW	47
5.1.1 Badanie odporności na migrację do n-heksanu.....	48
5.1.2 Badanie odporności na migrację do LDPE	52
5.1.3 Badania właściwości wytrzymałościowych.....	55
5.1.4 Badanie stabilności termicznej.....	59
5.1.5 Badanie temperatury zeszklenia.....	61
5.1.6. Morfologia powierzchni i przełomów.....	64
5.1.7 Podsumowanie	65
5.2 Nowe plastyfikatory z atomami chloru	66
5.2.1 Transestryfikacja chloroalkoholami	66
5.2.3 Badania aplikacyjne	85
5.2.4 Podsumowanie	101
5.3 Nowe plastyfikatory polimeryczne Silplast.....	102
5.3.1 Transestryfikacja alkoholami z wiązaniem nienasyconym.....	102
5.3.2 Hydrosililowanie.....	112
5.3.3 Badanie właściwości plastyfikatorów Silplast.....	114
5.3.4 Podsumowanie	118
6. Podsumowanie – część jawna	120
7. Bibliografia.....	123
Dorobek naukowy	134

Wykaz zastosowanych skrótów

DABCUD	1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en
DBT	Tereftalan di(n-butylu), 1,4-benzenodikarboksylan di(n-butylu)
DBT-6Cl _{x-y}	Mieszanina estrów otrzymana w wyniku reakcji DBT z 6-chloroheksan-1-olem w stosunku molowym x : y ^(a)
DBTDL	Dilaurynian dibutylocyny
DBTO	Tlenek dibutylocyny
DEHP	Ortoftalan bis(2-etyloheksylu), 1,2-benzenodikarboksylan bis(2-etyloheksylu)
DEHP-6Cl _{x-y}	Mieszanina estrów otrzymana w wyniku reakcji DBT z 6-chloroheksan-1-olem w stosunku molowym x : y
DEHP-8Cl _{x-y}	Mieszanina estrów otrzymana w wyniku reakcji DBT z 8-chlorooktan-1-olem w stosunku molowym x : y
DEHT	Tereftalan bis(2-etyloheksylu), 1,4-benzenodikarboksylan bis(2-etyloheksylu)
DEHT-6Cl _{x-y}	Mieszanina estrów otrzymana w wyniku reakcji DBT z 6-chloroheksan-1-olem w stosunku molowym x : y ^(a)
DEHT-8Cl _{x-y}	Mieszanina estrów otrzymana w wyniku reakcji DBT z 8-chlorooktan-1-olem w stosunku molowym x : y ^(a)
DIDP	o-ftalan diizodecyłu
DINP	Ortoftalan di(izononyłu), 1,2-benzenodikarboksylan di(izononyłu)
DMA	Analiza dynamiczno-mechaniczna
DOP	Ortoftalan dioktylu, 1,2-benzenodikarboksylan dioktylu
DOTO	Tlenek dioktylocyny
DCS	Skaningowa kalorymetria różnicowa
EDS	Spektroskopia dyspersji energii
ENR	Epoksydowany kauczuk naturalny
ESBO	Epoksydowany olej sojowy

^(a)Dla dwucyfrowych wartości y ilość moli reagenta alkoholowego wynosiła 0,1y, np. y = 15 oznacza 1,5 mola reagenta

FID	Detektor płomieniowo-jonizacyjny
FTIR	Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera
GC	Chromatografia gazowa
GEHTMA-3	Związek otrzymany w reakcji bezwodnika tungowo-maleinowego z melaminą modyfikowaną formaldehydem w stosunku 1:3
LDPE	Polietylen niskiej gęstości
MS	Spektrometria mas
NBR	Kauczuk nitrylowy
PCW	Poli (chlorek winylu)
Phr	ang. parts per hundred rubber - części wagowe składników tworzywa w przeliczeniu na 100 części polimeru
PTSA	Kwas p-toluenosulfonowy
Sa	Chropowatość powierzchni
Silplast	Plastyfikatory otrzymane na drodze reakcji hydrosililowania wodorosiloksanów estrami zawierającymi wiązanie nienasycone w łańcuchu alkilowym części alkoholowej
SOHE	Olej sojowy
TABCD	1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en
Tg	Temperatura zeszklenia
THF	Tetrahydrofuran
TOTM, TEHTM	Trimelitan tris(2-etyloheksylu), 1,2,4-benzenotrikarboksylan tris(2-etyloheksylu)
TOTM-6Cl _{x-y}	Mieszanina estrów otrzymana w wyniku reakcji TOTM z 6-chloroheksan-1-olem w stosunku molowym x : y
TOTM-8Cl _{x-y}	Mieszanina estrów otrzymana w wyniku reakcji TOTM z 8-chlorooktan-1-olem w stosunku molowym x : y
XNBR	Karboksylogowany kauczuk nitrylowy

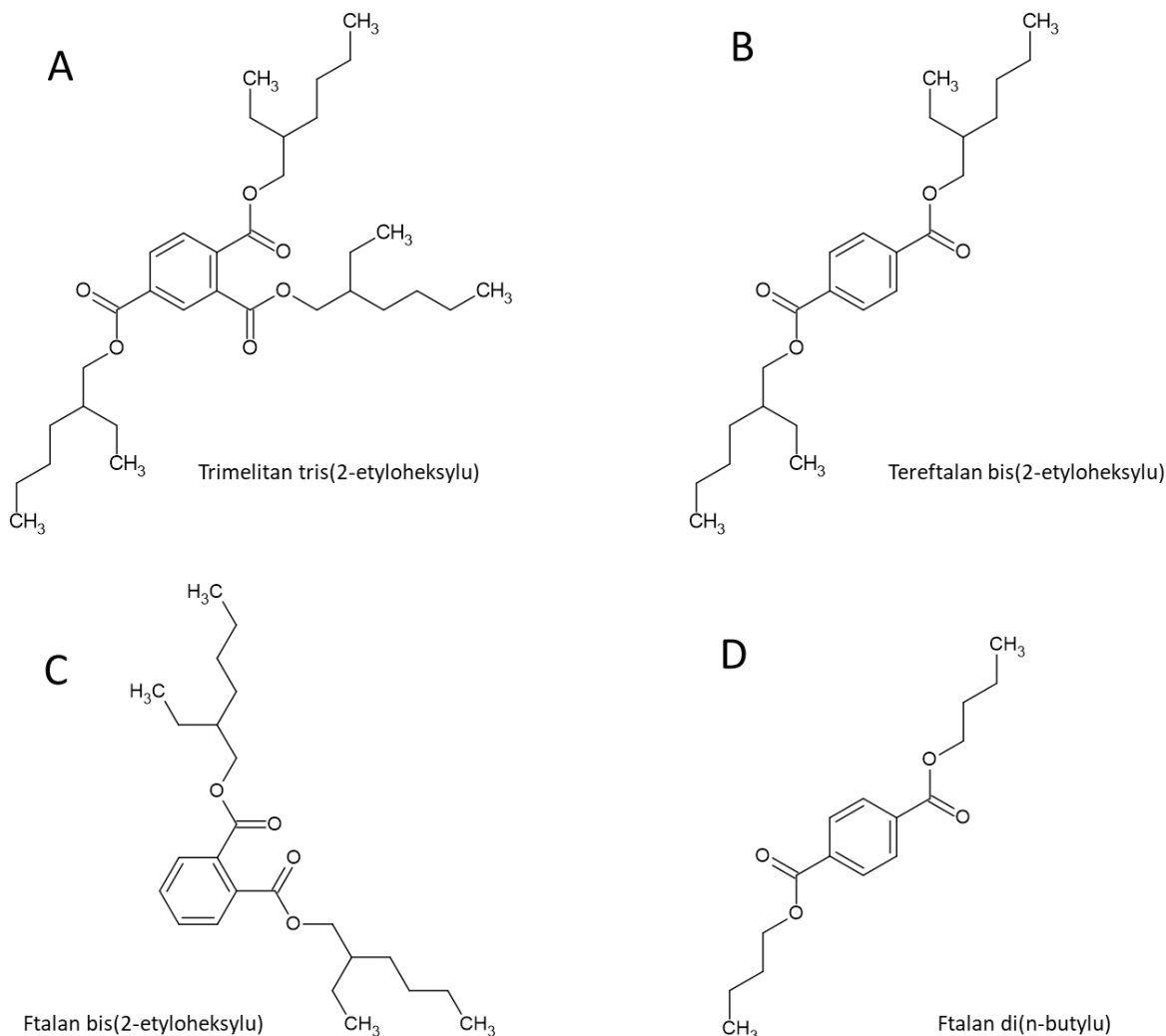
1. Wstęp

Polimery to grupa związków charakteryzujących się dużą masą cząsteczkową oraz powtarzalną budową cząsteczki polegającą na występowaniu identycznych fragmentów cząsteczki, tzw. merów w strukturze związku. Ilość jednostek powtarzalnych w makrocząsteczce nazywana jest stopniem polimeryzacji. Polimery, zarówno naturalne jak i sztuczne, są związkami chemicznymi powszechnie spotykanymi w życiu codziennym. Polimery naturalne takie jak białka, polisacharydy, kwasy nukleinowe są związkami wytwarzanymi przez organizmy żywe. Polimery syntetyczne otrzymywane są przez człowieka w wyniku reakcji polimeryzacji i stanowią podstawowy składnik wielu materiałów, takich jak tworzywa sztuczne, farby, kleje, lakiery, włókna sztuczne, itp. ^{1,2}.

Istotnym polimerem we współczesnej gospodarce jest poli(chlorek winylu) (PCW), który otrzymywany jest w polimeryzacji rodnikowej chlorku winylu. W skali przemysłowej polimeryzacja ta ma charakter emulsyjny lub suspensyjny i może być prowadzona w sposób ciągły lub periodyczny. Otrzymany polimer ma postać białego proszku charakteryzowanego przez liczbę Fikentschera (tzw. liczbę K), która zależy od kształtu i wielkości cząsteczek polimeru, a także jest proporcjonalna do jego masy cząsteczkowej. Czysty PCW jest materiałem twardym, kruchym, o słabej zdolności do płynięcia i słabej stabilności termicznej. W związku z tym polimer ten jest przetwarzany z odpowiednimi dodatkami takimi jak plastyfikatory, stabilizatory termiczne, smary, napelniacze itp. polepszającymi jego przetwórstwo i właściwości ^{2,3}.

Plastyfikatory są popularnymi dodatkami do szeregu tworzyw sztucznych ułatwiającymi przetwarzalność i modyfikującymi ich elastyczność. Około 90 % produkowanych plastyfikatorów stosowanych jest w przetwórstwie PCW, natomiast ponad 80 % wszystkich plastyfikatorów na rynku stanowią różne plastyfikatory ftalanowe (estry kwasu o-ftalowego). W ostatnich latach estry te zaczęto wycofywać z rynków ze względu na europejskie legislacje uznające ftalany za substancje wysokiego ryzyka ⁴. Grupa Azoty ZAK S.A. jest producentem plastyfikatorów ftalanowych od 1963 r. W 2018 r. zakończono produkcję estrów kwasu o-ftalowego (m.in. ftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHP) (rysunek 1C)), a w ich miejsce zaczęto produkować plastyfikatory nieftalanowe (estry kwasu tereftalowego są zaliczane do estrów nieftalanowych). Obecnie spółka produkuje plastyfikator o nazwie handlowej Oxoviflex™ (tereftalan bis(2-etyloheksylu), DEHT)⁵ (rysunek 1B) w ilości 65 tys. ton/rok oraz estry specjalne, np. adypinian bis(2-etyloheksylu), tereftalan di(n-

butylu) (DBT) (rysunek 1D), trimelitan tris(2-etyloheksylu) (TEHTM, TOTM²) (rysunek 1A) w ilości 10 tys. ton/rok.



Rysunek 1 Wzory strukturalne wybranych plastyfikatorów PCW: (A) trimelitan tris(2-etyloheksylu), (B) tereftalan bis(2-etyloheksylu), (C) ftalan bis(2-etyloheksylu), (D) ftalan di(n-butylu)^(b).

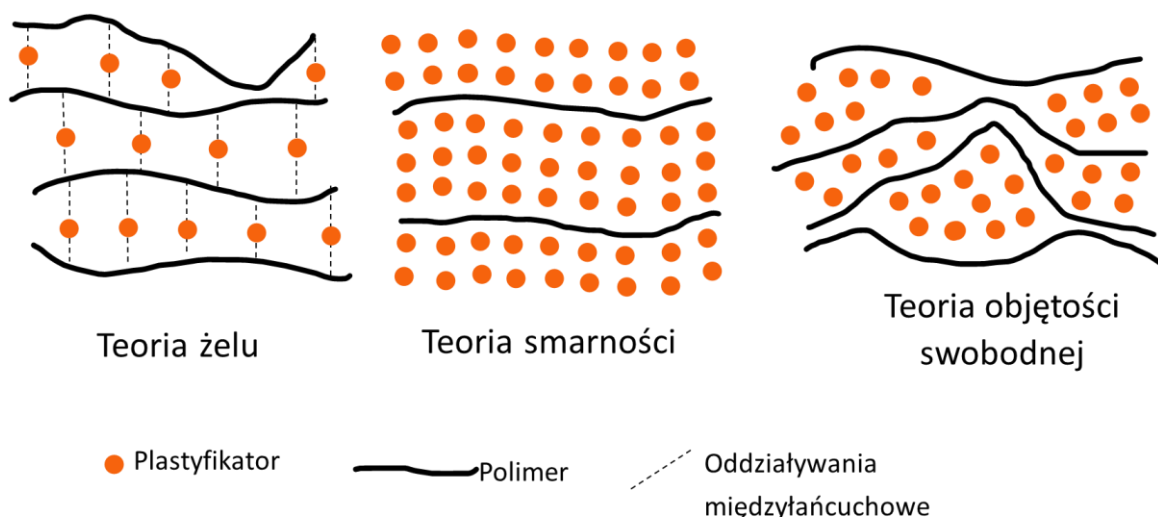
^(b) W przemyśle często stosuje się zamiennie nazwy części alkoholowych estrów zawierających osiem atomów węgla w łańcuchu, np. ftalan bis(2-etyloheksylu) jest nazywany również ftalanem dioktylu (DOP). W 2006 r. Lindström i Hakkarainen⁵ zaproponowali nowe plastyfikatory i porównali je do obu wyżej wymienionych estrów: DEHP i DOP. Badanie wykazało, że te dwa związki różnią się od siebie i mają nieco inne właściwości fizyczne, np. mieszanki z DOP wykazują większe wydłużenie przy zerwaniu i mniejsze naprężenie przy zerwaniu niż porównywalne mieszanki z DEHP. W części literaturowej niniejszej pracy skróty nazw plastyfikatorów ftalanowych zapisywano zgodnie z zapisem w źródle: DEHP albo DOP. W części badawczej niniejszej pracy skrót TOTM będzie odnosić się do trimelitanu tris(2-etyloheksylu), który to najczęściej występuje w literaturze, a ponadto ze względu na zastosowanie tego skrótu w nazwie produktu Grupy Azoty ZAK S.A. (Oxofine™ TOTM).

Substratami do produkcji tych plastyfikatorów są alkohole OXO: 2-etyloheksan-1-ol i n-butanol, otrzymywane z propylenu w reakcji hydroformylowania. W pierwszym etapie wytwarzany jest aldehyd masłowy, a następnie w procesie aldolizacji oraz uwodornienia otrzymywane są alkohole. Proces produkcji estrów obejmuje reakcję estryfikacji kwasu tereftalowego, adypinowego lub trimelitowego. Produkcja plastyfikatora Oxoviflex™ w Grupie Azoty ZAK S.A. prowadzona jest w sposób ciągły, co pozwala na kontrolowanie procesu i uzyskiwanie produktu o znacznie wyższej czystości, niż w przypadku produkcji estru metodą transestryfikacji. W przypadku DEHT produkowanego metodą transestryfikacji proces prowadzi się zazwyczaj w sposób szarżowy. Substratem jest tereftalan dimetylu, który pozyskiwany jest z kwasu tereftalowego lub poprzez alkoholizę poli(tereftalanu etylenu) metanolem. Metoda ta powoduje dodatkowe zanieczyszczenia produktu, co pogarsza jego właściwości plastyfikujące ⁶.

2. Przegląd literaturowy

2.1 Mechanizm plastyfikacji

Pierwsze teorie plastyfikacji zostały zaproponowane w latach 40-tych i 50-tych ubiegłego wieku. Wyróżnia się trzy główne teorie tłumaczące działanie plastyfikatora w polimerze (rysunek 2). Pierwsza z teorii, tzw. teoria żelu zakłada, że plastyfikator ogranicza oddziaływania międzyłańcuchowe w trójwymiarowej sieci polimeru^{7,8}. Teoria smarności porównuje działanie plastyfikatora do smarów - jego cząsteczki znajdując się na powierzchni łańcuchów polimeru umożliwiają wzajemne przemieszczanie się - ślizganie łańcuchów względem siebie⁹. Trzecia teoria, objętości swobodnej zaproponowaną przez Fox'a i Flory'ego w 1950 r. jest najbardziej znaną i użyteczną teorią opisującą mechanizm plastyfikacji^{10,11}. Objętość swobodna rozumiana jest jako wolna przestrzeń występująca pomiędzy cząsteczkami i atomami w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia. Dodatek plastyfikatora do polimeru zwiększa objętość swobodną w tworzywie ułatwiając ruchy łańcuchów polimeru. W późniejszym czasie teoria została rozwinięta przez Sears'a i Darby'ego, którzy tłumaczyli obecność wolnych przestrzeni jako skutek ruchów końców łańcucha, ruchów łańcuchów bocznych oraz ruchu łańcucha polimeru. Mobilność łańcuchów zależy od temperatury materiału i wzrasta wraz z jej wzrostem powodując elastyczność materiału^{12,13}.



Rysunek 2 Schematyczne przedstawienie teorii plastyfikacji: teoria żelu, teoria smarności i teoria objętości swobodnej na podstawie¹³.

Zwykle plastyfikatory będące mniejszymi cząsteczkami efektywniej zwiększają objętość swobodną polimeru niż plastyfikatory o większych rozmiarach cząsteczki. Również

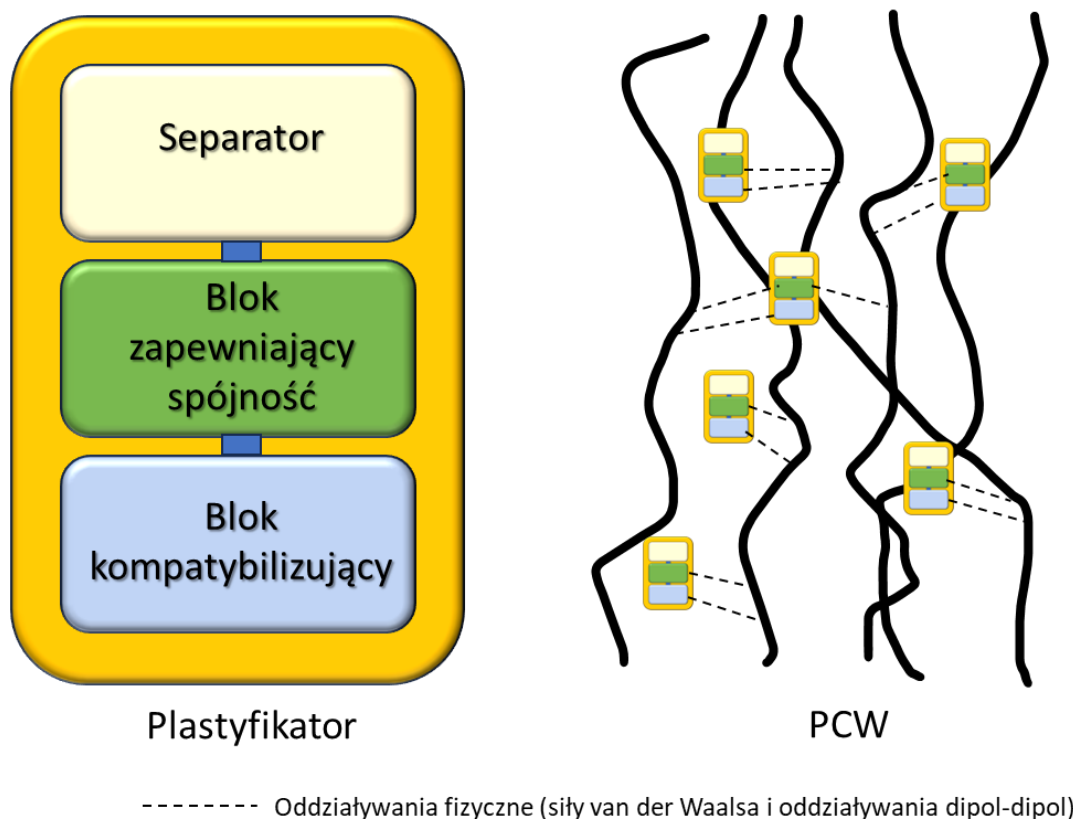
cząsteczki o rozgałęzionej budowie są bardziej efektywnymi plastyfikatorami niż związki o liniowej strukturze. W związku z tym, w celu zapewnienia maksymalnie dużej wolnej objętości, cząsteczka plastyfikatora powinna mieć stosunkowo małą masę cząsteczkową przy relatywnie dużych rozmiarach ^{14,15}.

Czysty PCW jest kruchym i twardym materiałem ze względu na silne oddziaływania polarnych wiązań węgiel-chlor pomiędzy łańcuchami polimeru. Głównym celem stosowania plastyfikatorów jest poprawa elastyczności i przetwarzalności PCW, co jest możliwe dzięki obniżeniu temperatury zeszklenia tego materiału. Właściwości użytkowe tworzywa są ściśle związane z oddziaływaniami między łańcuchami polimeru a cząsteczkami plastyfikatora. Najczęściej występującymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi między plastyfikatorem a łańcuchem polimeru są siły dyspersyjne Londona, m.in. van der Waalsa obejmujące oddziaływania dipol-dipol oraz indukowany dipol oraz wiązania wodorowe. Oddziaływania dipol-dipol występują między grupami polarnymi plastyfikatora, np. grupami estrowymi oraz atomami chloru w łańcuchu PCW. Wiązania wodorowe mogą natomiast utworzyć się pomiędzy grupą karbonylową estru a wodorem połączonym z atomem węgla a sąsiadującym z atomem węgla z przyłączonym atomem chloru. Opisane oddziaływania plastyfikator-polimer osłabiają interakcje pomiędzy łańcuchami polimeru, zmniejszając ich splątanie oraz umożliwiając zmiany w trójwymiarowej organizacji polimeru poprzez zwiększenie ruchliwości łańcuchów ^{5,16,17}.

Wyróżnia się różnego rodzaju grupy funkcyjne obecne w plastyfikatorach, które polepszają interakcje z łańcuchami polimeru, np. grupy estrowe, grupy epoksydowe, pierścienie aromatyczne, grupy hydroksylowe itd. Bocque i in. wyróżnili trzy główne elementy budowy cząsteczki plastyfikatorów (rysunek 3), które spełniają określone funkcje:

- separator (spacer) – tę rolę pełnią zwykle łańcuchy alifatyczne, które ze względu na niepolarność separują łańcuchy polimeru,
- blok zapewniający spójność (cohesive block) – element budowy umożliwiający utrzymanie się cząsteczek plastyfikatora w macierzy polimeru, np. grupy estrowe,
- blok kompatybilizujący (compatibilizer block) – element zapewniający dobrą kompatybilność plastyfikatora i polimeru, np. pierścień aromatyczny.

Obecność opisanych wyżej elementów w cząsteczce plastyfikatora oraz masa cząsteczkowa wpływają na efektywność plastyfikacji oraz odporność danego plastyfikatora na migrację z tworzywa ¹⁸.



Rysunek 3 Schemat oddziaływań między elementami budowy cząsteczki plastyfikatora a łańcuchami PCW.

Jedną z technik badania oddziaływań i mieszalności polimeru z plastyfikatorem jest spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Wydajny plastyfikator oddziałujący z PCW zdolny jest do rozerwania obecnej w polimerze sieci sił typu dipol-indukowany dipol występujących pomiędzy łańcuchami. Proces ten można obserwować poprzez zmiany intensywności i pozycji pików pochodzących od szeregu wiązań kowalencyjnych polimeru. Szczególnie diagnostyczne są sygnały pochodzące od drgań rozciągających grup metylenowych (ok. $1450\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) i wiązania węgiel-chlor ($650\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) z domen krystalicznych PCW. Plastyfikacja tworzywa prowadzi do osłabienia intensywności obu tych pasm^{19,20}. Można również śledzić zmiany w widmie cząsteczek plastyfikatora. Przykładowo dla plastyfikatorów estrowych sygnały związane z drganiami rozciągającymi C-O-C i C=O przesuwają się batochromowo na skutek wzrostu gęstości elektronowej grupy estrowej^{14,21}.

2.2 Podział i rodzaje plastyfikatorów

Plastyfikatory można podzielić na dwie grupy: pierwszorzędowe oraz drugorzędowe. Plastyfikatory pierwszorzędowe pełnią rolę głównych plastyfikatorów w mieszanke PCW.

Dodawane są zwykle w stosunkowo dużych ilościach i charakteryzują się wysoką kompatybilnością z PCW. Plastyfikatory pierwszorzędowe zazwyczaj są relatywnie małymi cząsteczkami (np. diestry), w związku z czym wykazują zwiększoną tendencję do migracji na skutek wysokiej lotności (w porównaniu do związków oligo- i poliestrowych). Zgodnie z podziałem ustalonym przez Wypycha plastyfikatory polimeryczne to takie, których średnia masa molowa przekracza 2000 g/mol. Związki te wykazują znacznie ograniczoną migrację z tworzywa¹⁵.

Szczególnym rodzajem plastyfikatorów pierwszorzędowych są plastyfikatory reaktywne (wewnętrzne), które łączą się z łańcuchami PCW wiązaniami chemicznymi, mimo iż według teorii plastyfikacji plastyfikator nie wytwarza z polimerem wiązań kowalencyjnych^{22,23}. Bodaghi w swojej pracy zaproponował podział plastyfikatorów reaktywnych na dwie grupy w zależności od rodzaju reakcji plastyfikatora z łańcuchem polimeru²³:

- reagujące wg. mechanizmu substytucji nukleofilowej,
- reagujące w reakcjach typu klik.

Oczywistym jest, że plastyfikatory wewnętrzne charakteryzują się zerową migracją, jednak ich efektywność plastyfikacji jest znacznie słabsza, na co wskazują relatywnie wysokie wartości temperatury zeszklenia²⁴.

Plastyfikatory drugorzędowe często charakteryzują się ograniczoną kompatybilnością z PCW, przez co łatwo migrują, szczególnie, gdy zostaną użyte w stosunkowo dużych ilościach. Dodawane są zwykle w celu poprawy pewnych właściwości materiału istotnych dla jego zastosowania lub też dla obniżenia kosztów produkcji²⁵. Wprowadzenie plastyfikatora drugorzędowego do mieszanki PCW umożliwi uzyskanie w układzie efektu synergii wskutek wzajemnych oddziaływań pomiędzy składnikami mieszanki, co korzystnie wpływa na właściwości gotowego produktu. W literaturze szeroko opisane są zastosowania plastyfikatorów drugorzędowych, które częściowo zastępują plastyfikatory pierwszorzędowe w mieszance. Efekt synergii przejawia się w poprawie szeregu właściwości tworzywa w porównaniu do tworzywa zawierającego każdy z plastyfikatorów osobno w tej samej ilości, m.in. lepszej odporności na migrację, czy poprawie właściwości wytrzymałościowych²⁶.

W ostatnich latach podjęto próby całkowitego lub częściowego zastąpienia plastyfikatora ftalanowego innym, nowym plastyfikatorem. W badaniach nowych związków do plastyfikacji PCW badacze skupiali się na związkach, które obniżały temperaturę zeszklenia materiału i gwarantowały jego dobrą elastyczność, tj. niski moduł Younga,

wysokie wartości wydłużenia przy zerwaniu. Ponadto istotnym parametrem była stabilność plastyfikatora w matrycy polimerowej określana na podstawie zjawiska migracji plastyfikatora. Badania obejmowały również określenie właściwości fizycznych i chemicznych nowych związków oraz tworzyw z nowymi plastyfikatorami, jak również testy toksykologiczne²².

W 2017 r. Godwin zaproponował podział plastyfikatorów na 5 podstawowych grup¹³:

1. Plastyfikatory uniwersalne (ogólnego zastosowania),
2. Plastyfikatory o niskiej lotności,
3. Plastyfikatory do zastosowań niskotemperaturowych,
4. Plastyfikatory o niskiej temperaturze przetwórstwa,
5. Plastyfikatory specjalne.

Plastyfikatory do zastosowań ogólnych to plastyfikatory, które zapewniają odpowiednie właściwości tworzywa i znajdują zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, a ponadto są dostępne w stosunkowo niskich cenach. Związki te są zwykle pierwszym wyborem przy opracowywaniu nowej formułacji. Chociaż grupa plastyfikatorów do zastosowań ogólnych dotyczy około 80 % wszystkich stosowanych obecnie plastyfikatorów, zwykle obejmuje cztery plastyfikatory ftalanowe: DEHP, ftalan diizononylu (DINP), ftalan diizodecyłu (DIDP), ftalan bis(2-propyloheptylu), oraz dwa plastyfikatory alternatywne: DEHT i ester diizononylowy kwasu cykloheksanodikarboksylowego.

Plastyfikatory drugiej grupy obejmują związki o wyższej stabilności zapewniające dłuższą żywotność wyrobu. Należą do niej plastyfikatory o stosunkowo wysokiej masie cząsteczkowej, np. estry kwasu trimelitowego (trimelitan tris(2-etyloheksylu) oraz trimelitan tris(izononylu), ftalan tridecyłu, ftalany liniowe oraz plastyfikatory polimeryczne. Plastyfikatory tego typu stosowane są np. w produkcji izolacji drutów i kabli przeznaczonych dla budownictwa.

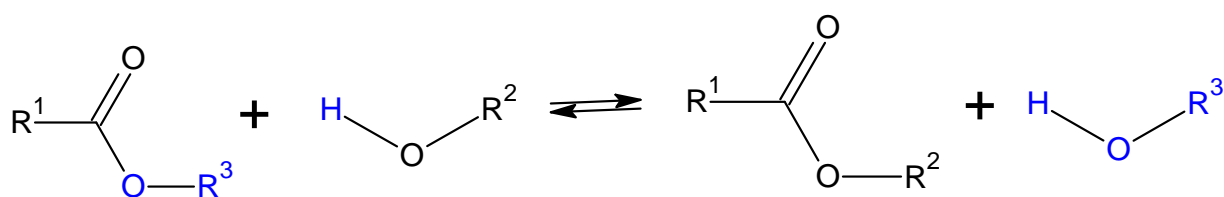
Plastyfikatory niskotemperaturowe stosowane są w obszarach, gdzie konieczne są dobre właściwości elastyczne materiału w niskich temperaturach. Przykładem może być branża motoryzacyjna, kable umieszczane na zewnątrz budynków, węże ogrodowe, pokrycia dachowe itp. Grupa ta obejmuje liniowe estry ftalanowe, adypinian bis(2-etyloheksylu), adypinian diizononylu oraz azelainian bis(2-etyloheksylu). Plastyfikatory na bazie kwasu adypinowego i azelainowego charakteryzują się nieco wyższą lotnością, co ogranicza ich zastosowania.

Plastyfikatory o niskiej temperaturze przetwórstwa charakteryzujące się dobrą i szybką mieszalnością z polimerem ułatwiają jego przetwórstwo w niższej temperaturze. Tego typu związki preferowane są przy produkcji past na bazie PCW emulsyjnego - plastizoli. Do tej grupy należą m.in. ftalan benzylo-butyloowy (BBP), cytryniany, estry fenolowe kwasów alkilosulfonowych, ftalan dibutyli (DBP), DBT.

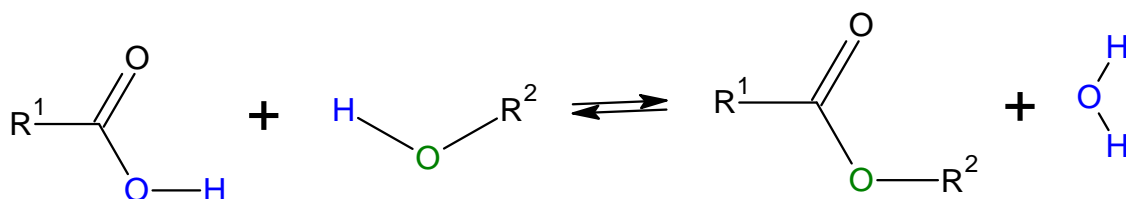
Ostatnia grupa, plastyfikatory specjalistyczne, obejmuje wiele różnych związków, które łączą dwie cechy: mają wąskie spektrum zastosowań, a ich ceny są znacznie wyższe niż plastyfikatorów z pierwszej grupy. Związki tego typu używane są w obszarach, gdzie stawiane są szczególnie wysokie wymagania wobec plastyfikatora, takie jak ściśle kontrolowana migracja, niepalność, biodegradowalność itp. W grupie tej można wyróżnić m.in. plastyfikatory polimerowe, estry fosforanowe, cytryniany, czy bromowane estry ftalanowe.

2.3 Reakcja transestryfikacji i katalizatory cyjnoorganiczne

Reakcja transestryfikacji jest reakcją równowagową, w której ester kwasu karboksylowego zostaje przekształcony w inny ester poprzez reakcję z alkoholem (rysunek 4). W odróżnieniu od reakcji estryfikacji, gdzie produktem ubocznym jest woda (rysunek 5), w reakcji transestryfikacji produktem ubocznym jest alkohol pochodzący z estru będącego substratem reakcji. Alkoholiza biegnie aż do momentu ustalenia się stanu równowagi w układzie, który jest zależny od stosunku molowego substratów.

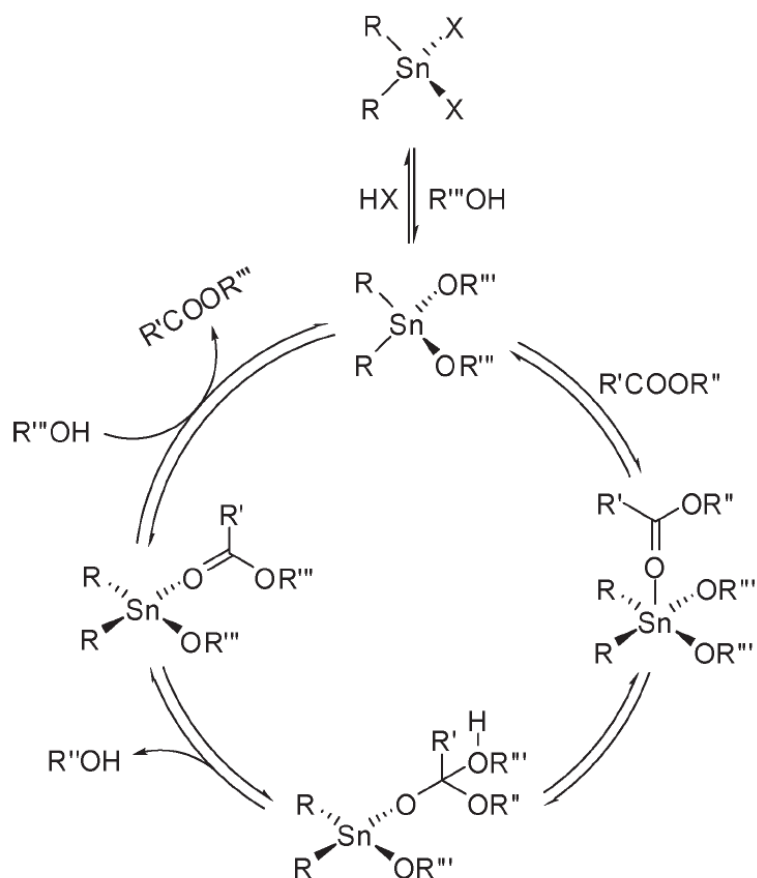


Rysunek 4 Schemat reakcji transestryfikacji.



Rysunek 5 Schemat reakcji estryfikacji.

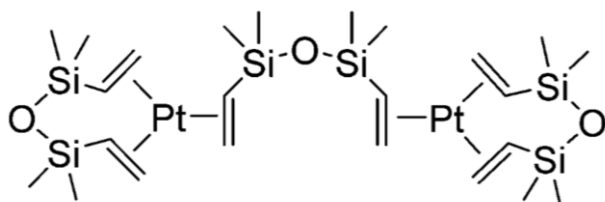
Katalizatorami reakcji transestryfikacji mogą być m.in. kwasy, zasady, związki metaloorganiczne, enzymy itd. Związki cynoorganiczne są szeroko opisane w literaturze jako katalizatory reakcji estyfikacji i transestryfikacji. Są związkami stosunkowo stabilnymi na powietrzu, a zróżnicowane grupy funkcyjne zwiększają spektrum zastosowań zarówno w laboratoryjnych syntezach organicznych jak i technologiach przemysłowych ²⁷. Katalizatory cynoorganiczne stosowane są w produkcji poliuretanów, jako stabilizatory PCW, w reakcjach wulkanizacji polimerów silikonowych, a także w reakcjach transestryfikacji. Najczęściej wykorzystywanymi związkami cynoorganicznymi są tlenek dibutylocyny (DBTO), dilaurynian dibutylocyny (DBTDL) i kwas butylocynowy ^{27,28}. Mechanizm reakcji transestryfikacji w obecności katalizatorów cynoorganicznych przedstawiono na schemacie (rysunek 6). Mechanizm reakcji transestryfikacji w obecności katalizatora cynoorganicznego składa się z trzech głównych etapów. W pierwszym etapie następuje asocjacyjna wymiana alkoholu na związek cyny. W kolejnym etapie ma miejsce koordynacja związku cyny i estru oraz podstawienie grupy karboksylowej do wiązania Sn-O alkoholanu cyny utworzone w pierwszym etapie. W ostatnim etapie zachodzi asocjacyjna wymiana półproduktu ²⁹. Obecnie reakcja ta jest wykorzystywana głównie w produkcji biopaliw. W przypadku produkcji oleju napędowego następuje reakcja transestryfikacji trójglicerydów pochodzenia roślinnego niskimi alkoholami (zwykle metanolem lub etanolem) w celu otrzymania odpowiednich estrów alkilowych. Metody reakcji transestryfikacji olejów roślinnych są szeroko opisane w literaturze i opatentowane ³⁰⁻³².



Rysunek 6 Mechanizm reakcji transestryfikacji w obecności katalizatora cynoorganicznego wg ²⁹. Copyright (2014) Royal Society of Chemistry

2.4 Reakcja hydrosililowania

Hydrosililowanie alkenów jest najczęściej stosowaną metodą otrzymywania związków krzemooorganicznych. Do katalizy tej reakcji stosowane są głównie dwa związki: katalizator Karstedta (rysunek 7) i katalizator Speiera (roztwór kwasu heksachloroplatynowego w izopropanolu) ^{33,34}.



Rysunek 7 Budowa strukturalna katalizatora Karstedta.

Reakcja polegająca na addycji do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom ugrupowań Si-H najczęściej przebiega niezgodnie z regułą Markownikowa. Proces ten jest szeroko stosowany w przemyśle do produkcji silanowych środków sprzęgających i silikonów, takich jak oleje, gumy i żywice. W reakcjach hydrosililowania można również wytwarzać różnego rodzaju reagenty krzemorganiczne wykorzystywane w syntezie chemicznej, np. do stereospecyficznego utleniania, sprzęgania krzyżowego. Pierwsza reakcja hydrosililowania została opisana w 1947 r. przez Sommera. Przeprowadził on reakcję trichlorosilanu z 1-oktenem w obecności nadtlenu diacetylu jako katalizatora. Dopiero w późniejszych latach zaczęto stosować katalizatory na bazie platyny. W 1973 r. Karstedt opracował katalizator wykazujący dobrą aktywność i selektywność, a także dobrą rozpuszczalność w związkach polisiloksanowych³³. Obecnie katalizator Karstedta jest jednym z najważniejszych przemysłowych katalizatorów platynowych i uznany jest za wzorzec dla innych katalizatorów hydrosililowania. Wadą tego katalizatora jest tworzenie się czerni platynowej podczas reakcji, co powoduje katalizę powstawania produktów ubocznych i prowadzi do zanieczyszczeń produktu. W przypadku reakcji utwardzania wyrobów silikonowych istotną wadą jest brak możliwości odzysku katalizatora, co prowadzi do znacznego zużycia platyny w przemyśle silikonowym³⁵.

Wiązanie Si-O-Si charakteryzuje się wyjątkowymi właściwościami, dzięki którym siloksany znalazły zastosowanie w wielu gałęziach światowego przemysłu materiałów polimerowych na bazie silikonu. Wiązanie to jest słabo zasadowe z czego wynika jego odporność i obojętność chemiczna oraz charakteryzuje się swobodną rotacją wewnętrzną. Ostatnio trwałość tych związków i ich wyjątkowe właściwości reologiczne budzą coraz większe obawy ekologiczne^{36,37}.

2.5 Przygotowanie tworzywa

Jedną z najważniejszych właściwości podczas badań nowych związków do plastyfikacji PCW jest ich efektywność plastyfikacji łącząca wymagane właściwości tworzywa z ilością plastyfikatora niezbędną do uzyskania tego efektu. Powołując się na dane literaturowe z ostatnich lat, do szacowania efektywności plastyfikacji PCW wykorzystywane są następujące metody przygotowania tworzywa:

- wylączenie^{38,39},
- kalandrowanie^{19,40},
- wylewanie folii z roztworu^{41,42}.

Metodą najczęściej wykorzystywaną przez badaczy nowych plastyfikatorów jest metoda wylewania folii z roztworu. Początki metody sięgają w XIX wieku, w związku z czym jest to najstarsza metoda przygotowania filmów z tworzywa. Proces przebiega w stosunkowo niskich temperaturach i nie wymaga zastosowania specjalistycznego sprzętu. Produktem jest folia o dowolnej grubości. Metoda polega na rozpuszczeniu PCW i plastyfikatora w rozpuszczalniku przy użyciu mieszadła magnetycznego w podwyższonej temperaturze. Należy dobrać rozpuszczalnik, w którym rozpuszcza się zarówno PCW jak i plastyfikator. Ponadto rozpuszczalnik musi charakteryzować się wysoką lotnością, żeby możliwe było jego szybkie odparowanie. Najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem jest tetrahydrofuran (THF), jednak w literaturze są również dane dotyczące użycia dichloroetanu ⁴¹. Mieszanina jest mieszana aż do rozpuszczenia wszystkich składników, a następnie wylewana na płaską powierzchnię i suszona aż do odparowania rozpuszczalnika. Dane literaturowe podają, że 2-3 % ⁴³, a nawet 3-5 % ⁴⁴ rozpuszczalnika nie można usunąć i pozostaje on w roztworze. Ponadto niewielkie cząsteczki rozpuszczalnika mogą wykazywać działanie plastyfikujące na przygotowany film, co zaburza wyniki badań właściwości takiego tworzywa. Niemniej jednak metoda wylewania filmów z roztworu ze względu na swoją prostotę jest szeroko wykorzystywana w laboratoriach badawczych.

Porównanie dwóch metod przygotowania PCW bez dodatku plastyfikatora zostało przeprowadzone przez Maląg i in. w 1969 r. W pracy zastosowano metodę wylewania filmu z roztworu THF i metodę strąceniową. Metoda strąceniowa polegała na rozpuszczeniu PCW w THF-ie, a następnie na wytrąceniu polimeru z roztworu przy użyciu wody destylowanej. Różnice właściwości materiałów wytłumaczono obecnością pozostałości rozpuszczalnika w próbkach, mimo bardzo długiego czasu suszenia (3 miesiące). Ponadto materiały charakteryzowały się różną gęstością w zależności od metody przygotowania, co wytłumaczono różnicą w uporządkowaniu łańcuchów polimerowych ⁴⁵. Różnice w przygotowaniu tworzywa metodą wylewania folii z roztworu i metodą obejmującą przygotowanie suchej mieszanki i wytlaczanie (metoda stosowana przez przetwórców, dalej zwana klasyczną) mają swoje podłoże w mechanochemii i właściwościach polimeru w roztworze. Rozpuszczanie polimerów jest procesem dwuetapowym. W pierwszym etapie polimer przechodzi z fazy stałej do fazy ciekłej, a następnie w drugim etapie następuje powolna dyfuzji makrocząsteczki polimeru do wnętrza roztworu. Etap dyfuzji jest etapem najwolniejszym, determinującym szybkość procesu rozpuszczania polimeru. W stanie stacjonarnym szybkość tego procesu opisuje poniższe równanie różniczkowe:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DS(c_s - c)}{\delta} \quad (1)$$

gdzie:

dn/dt – szybkość rozpuszczania polimeru wyrażona jako liczba moli polimeru przechodząca do roztworu w jednostce czasu [mol/s],

D – współczynnik dyfuzji [m^2/s],

S – powierzchnia próbki [m^2],

c – stężenie wewnątrz roztworu [mol/m^3],

c_s – stężenie roztworu nasyconego [mol/m^3],

δ – grubość warstwy dyfuzyjnej [m].

W trakcie procesu rozpuszczania rozpuszczalnik ma za zadanie zrównoważyć siły oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy skłębionymi łańcuchami polimeru co pozwala na rozsuniecie i wyprostowanie makrocząsteczek ⁴⁶.

W metodzie wylewania folii z roztworu wspólne rozpuszczenie polimeru i plastyfikatora w rozpuszczalniku również powoduje rozluźnienie łańcuchów PCW, co z kolei umożliwia penetrację cząsteczek plastyfikatora i ich oddziaływanie z polimerem. Zależnie od warunków powstawania roztworu, tj. rodzaju rozpuszczalnika, stężenia i temperatury polimer może występować w postaci kłębków polimerowych o różnej strukturze i średnicy hydrodynamicznej, co wpływa na dostępność polimeru dla cząsteczek plastyfikatora. W metodzie tej na efektywność plastyfikacji ma wpływ etap odparowania rozpuszczalnika i powstawania filmu polimerowego. W trakcie tego procesu wraz ze zmianą stężenia zmieniają się warunki termodynamiczne co wpływa na stan równowagi pomiędzy polimerem a plastyfikatorem i strukturę układu ⁴⁶.

Wyłaczanie tworzywa z suchych mieszanek (dry-blend) jest metodą stosowaną przez przetwórców np. w produkcji izolacji drutów i kabli ⁴⁷. W pierwszym etapie produkcji PCW podgrzewany jest do temperatury około 80 °C, co odpowiada temperaturze zeszklenia tego polimeru. W tej temperaturze łańcuchy polimeru rozluźniają się, a do mieszanki dodawany jest plastyfikator, który łatwo wnika pomiędzy łańcuchy. Do mieszanki dodawane są również inne dodatki w zależności od późniejszego przeznaczenia tworzywa takie jak napelniacze, stabilizatory, opóźniacze palenia, barwniki itp. Jednym z najpopularniejszych napelniaczy jest węglan wapnia (kreda), pełniący również rolę osuszacza mieszanki i zmniejszający koszty produkcji ⁴⁸. Produktem procesu jest suchy proszek, który niewiele różni się od wyjściowego, czystego polimeru. Kolejnym etapem jest wyłaczanie tworzywa w wyłaczarce, w której

proszek zostaje stopiony i ulega homogenizacji. Jednorodny stop podawany jest do głowicy, gdzie uzyskuje pożądany kształt. Następnie tworzywo jest chłodzone (zwykle wodą lub powietrzem). W celu uzyskania granulatu do dalszego przetwarzania możliwe jest umieszczenie na końcu linii granulatora, który umożliwia otrzymanie granulek tworzywa⁴⁹⁻⁵¹.

Zarówno temperatura jak i szybkość ścinania należą do najważniejszych czynników wpływających na proces przygotowania suchej mieszanki polimeru z plastyfikatorem. Parametry te powodują różnice w właściwościach chemicznych i fizycznych mieszanki w trakcie trwania procesu jak i produktu końcowego. Przetwarzanie mechanochemiczne można zdefiniować jako technikę prowadzącą do pęknięcia i deformacji agregatów polimerowych, które następuje w wyniku mechanicznego mieszania. Obrotowe elementy mieszające powodują tarcie polimeru w naczyniu mieszalnika powodując wzrost temperatury. Zastosowane siły mechaniczne i podwyższona temperatura skutkują zmniejszeniem wielkości cząstek, utworzeniem miejsc aktywności chemicznej lub wytworzeniem powierzchni aktywnych, do których mogą przylegać inne cząstki. Sterowanie procesem pozwala na modyfikację właściwości powierzchniowych i objętościowych polimeru, co z kolei wpływa korzystnie na wchłanianie plastyfikatora⁵²⁻⁵⁴.

Kalandrowanie jest procesem, w którym tworzywo jest topione i uplastyczniane (np. w wylączarce), a następnie kształtowane przez zespół przeciwbieżnych walców (zwykle 4) i chłodzone na bębnach chłodzących. Na właściwości filmu wpływa zarówno temperatura procesu jak i prędkość obrotowa walców. Otrzymywane podczas procesu kalandrowania filmy mają zazwyczaj około 75-900 μm grubości^{55,56}.

2.6 Metody badania efektywności plastyfikacji i stabilności układu plastyfikator - PCW

W celu oszacowania efektywności plastyfikacji i trwałości plastyfikatora w tworzywie PCW wykorzystuje się szereg badań obejmujących właściwości fizykochemiczne materiału takie jak odporność na migrację, temperatura zeszklenia, właściwości wytrzymałościowe, twardość, stabilność termiczną, badanie struktury pod mikroskopem, czy analizę spektroskopową.

2.6.1 Odporność na migrację

W ustalonych warunkach trwałość układu polimer-plastyfikator w tworzywie zależy od kilku czynników, takich jak struktura, skład chemiczny, masa cząsteczkowa i polarność. Cząsteczki plastyfikatora zazwyczaj nie są związane z łańcuchami polimeru wiązaniami chemicznymi, w związku z czym mogą zostać uwolnione do środowiska podczas procesu przetwarzania materiału lub później, w cyklu życia produktu ⁵⁷. Na skutek migracji plastyfikatora stopniowo pogarszają się właściwości użytkowe tworzywa, a ponadto zjawisko to powoduje zanieczyszczenie środowiska i zagrożenia dla zdrowia konsumentów. Plastyfikatory ftalanowe zostały uznane za niebezpieczne dla ludzi i środowiska naturalnego, głównie ze względu na liczne badania wykazujące ich obecność w różnych matrycach. Ftalany znaleziono m.in. w glebach ^{58,59}, produktach spożywczych ⁶⁰⁻⁶², wodzie butelkowanej ^{63,64}, kosmetykach ⁶⁵, a także w mleku karmiących matek ^{66,67}. Ze względu na właściwości lipofilowe ftalany akumulują się w tłuszczach uszkadzając np. wątrobę. Badania pokazują również, że estry kwasu ftalowego wpływają na produkcję szeregu hormonów powodując zaburzenia endokrynologiczne, co jest powodem wielu chorób takich jak endometrioza, astma, autyzm, a także problemów podczas ciąży. W związku z tym użycie ftalanów takich jak DBP, BBP, DEHP, DIDP, DINP oraz DOP jest regulowane przez Unię Europejską i niektóre inne kraje. Dyrektywa 2005/84/EC wydana przez Parlament Europejski i Radę Europy 15 grudnia 2005 ogranicza użycie DEHP, DBP i BBP w zabawkach i produktach do pielęgnacji dzieci, natomiast DINP, DIDP oraz DOP w wyrobach, które mogą być brane przez dzieci do ust ⁶⁸.

Badania migracji plastyfikatora z tworzywa można podzielić na cztery rodzaje:

- lotność,
- lugowanie (ekstrakcja z ciała stałego)^(c),
- migracja do ciał stałych,
- wysięk pod ciśnieniem (eksudacja).

W literaturze pojęcie migracji plastyfikatora używane jest zazwyczaj do każdego z wymienionych wyżej zjawisk. Migracja opisywana jest jako zmiana masy próbki po narażeniu na określony czynnik: powietrze, ciecz lub ciało stałe. Ubytek masy próbki zależy

^(c) W literaturze stosowane są dwa określenia: lugowanie i ekstrakcja. Oba zapisy są poprawne, gdyż lugowanie jest jednym z rodzajów ekstrakcji – ekstrakcją z fazy stałej. W pracy używane jest również określenie tego procesu jako migracja do rozpuszczalnika.

od początkowej ilości plastifikatora w próbce oraz od fazy będącej w kontakcie z próbką. Ponadto istotny wpływ na proces migracji mają temperatura i ciśnienie^{57,69}.

Migracja plastifikatora z tworzywa składa się z dwóch etapów: (a) migracji (dyfuzji) cząsteczek plastifikatora do powierzchni próbki oraz (b) uwalniania (desorpcji) plastifikatora z powierzchni próbki do otoczenia. Pierwszy z etapów jest wolniejszy, więc stopień migracji wyrażony w procentach ubytku plastifikatora obecnego w próbce z próbek o większej grubości jest niższy niż z próbki o mniejszej grubości. Etap uwalniania plastifikatora z powierzchni próbki do otoczenia będzie natomiast ograniczony poprzez rodzaj medium, z którym próbka jest w kontakcie oraz przez objętość tego medium. W przypadku ługowania proces przebiega do ustalenia się równowagi pomiędzy cieczą a ciałem stałym (próbka tworzywa z plastifikatorem), dlatego istotnym elementem podczas prowadzenia badań porównawczych jest użycie tych samych objętości rozpuszczalnika. Przebieg procesu migracji do ciała stałego również zależy od jego grubości: im grubsze tym migracja jest wyższa ze względu na większą pojemność, w którą może wniknąć plastifikator uwolniony z badanego tworzywa⁷⁰.

2.6.2 Temperatura zeszklenia

Temperatura zeszklenia (T_g) należy do najważniejszych czynników ograniczających zastosowania materiałów polimerowych. Zeszklenie określane jest jako odwracalna przemiana amorficznego polimeru ze stanu stopionego lub elastycznego do sztywnego i kruchego stanu szklistego. Przemiana ta, obserwowana podczas ochładzania polimeru zachodzi w ściśle określonym zakresie temperatur. Temperatura zeszklenia polimeru zależy od jego struktury i masy cząsteczkowej. Ponadto na temperaturę zeszklenia ma wpływ metoda pomiaru i szybkość nagrzewania lub chłodzenia, a w przypadku badania tworzyw także obecność dodatków takich jak plastyfikatory, stabilizatory, wypełniacze itp. Do wyznaczenia temperatury zeszklenia plastyfikowanego PCW stosowane są zwykle dwie metody: metoda różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz dynamiczna analiza mechaniczna. Należy podkreślić jednak, że w zależności od zastosowanej metody zwykle obserwuje się różne wartości temperatury zeszklenia dla tego samego materiału. Różnice te wynikają z różnego czasu relaksacji grup polarnych w łańcuchach polimeru, a także z termicznej stymulacji ruchu łańcuchów⁷¹.

Metoda różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) używana jest do badania i analizy właściwości termicznych materiałów polimerowych. Technika ta pozwala określić temperatury topnienia, przemiany polimorficzne i temperatury rozkładu, które są wyznaczone z krzywej zależności różnicy strumienia cieplnego powstającego między badanym materiałem a próbką referencyjną od temperatury. W badaniach plastyfikowanych tworzyw PCW najważniejszym parametrem wyznaczanym metodą DSC jest temperatura zeszklenia obserwowana w ściśle określonym zakresie temperatur podczas ochładzania polimeru. W literaturze podaje się zazwyczaj jedną temperaturę zeszklenia odczytaną z punktu przegięcia na krzywej ⁷².

Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) jest drugą najczęściej stosowaną techniką wyznaczania temperatury zeszklenia plastyfikowanych materiałów PCW. W analizatorach DMA tworzywo poddawane go okresowym naprężeniom ze zmienną częstotliwością. Podczas badania otrzymuje się przebieg zmian modułu zachowawczego i modułu stratności w funkcji częstotliwości oraz tzw. kata stratności. Z każdej z tych wielkości można wyznaczyć temperaturę zeszklenia, należy jednak pamiętać, że zarówno T_g wyznaczone z poszczególnych wielkości mechanicznych jak i z pomiarów DSC często różnią się wartościami. Pomiar DMA mogą być również wykonywane jako zależności od temperatury lub czasu ⁷³.

2.6.3 Badanie właściwości wytrzymałościowych

Badania właściwości wytrzymałościowych tworzywa są podstawą do oszacowania elastyczności i wytrzymałości materiału. W przypadku plastyfikowanego PCW w literaturze najczęściej opisywane są trzy parametry wytrzymałościowe tworzywa: wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu i moduł Younga. Dwie siły równe, co do wartości, przeciwnie skierowane, działające wzdłuż osi kształtki powodują jej rozciąganie. Wytrzymałość na rozciąganie można opisać poniższym równaniem 2:

$$T_s = \frac{F_{max}}{t \times w} \quad (2)$$

gdzie:

T_s – wytrzymałość na rozciąganie [Pa],

F_{max} – siła, przy której materiał ulega zniszczeniu [N],

t – grubość kształtki [m],

w – szerokość kształtki [m].

Wraz ze wzrostem zawartości plastyfikatora w tworzywie spada jego wytrzymałość na rozciąganie^{15,74}. Wydłużenie przy zerwaniu jest wielkością opisywaną jak stosunek długości próbki przy jej zerwaniu podczas rozciągania do długości początkowej. Wartość tę zwykle podaje się w procentach. Wraz ze wzrostem zawartości plastyfikatora w próbce wzrasta też jej wydłużenie przy zerwaniu⁷⁵. Stosunek wytrzymałości na rozciąganie do wydłużenia określany jest jako moduł Younga (moduł sprężystości podłużnej). Jego wartość wyznaczana jest z tangensa kąta nachylenia krzywej zależności wytrzymałości na rozciąganie od wydłużenia względnego. Moduł Younga charakteryzuje opór, jaki materiał stawia wydłużeniu sprężystemu i jest wyznaczany w obszarze od 0 do wartości naprężenia, przy której występuje jeszcze zależność liniowa między odkształceniem a naprężeniem. Wyznaczanie modułu Younga jest często stosowanym zabiegiem przy badaniu nowych związków jako plastyfikatorów. Im niższa jego wartość, tym proces plastyfikacji jest bardziej efektywny^{76,77}.

Badanie twardości metodą Shore'a prowadzi się poprzez pionowe wciskanie w powierzchnię badanego materiału węgelnika o określonym rozmiarze i kształcie z odpowiednią siłą. Do badań wykorzystywany jest twardościomierz (durometr). Wynik pomiaru twardości wyraża się wartością z zakresu 0-100 (im wyższa wartość tym wyższa twardość tworzywa)^{78,79}.

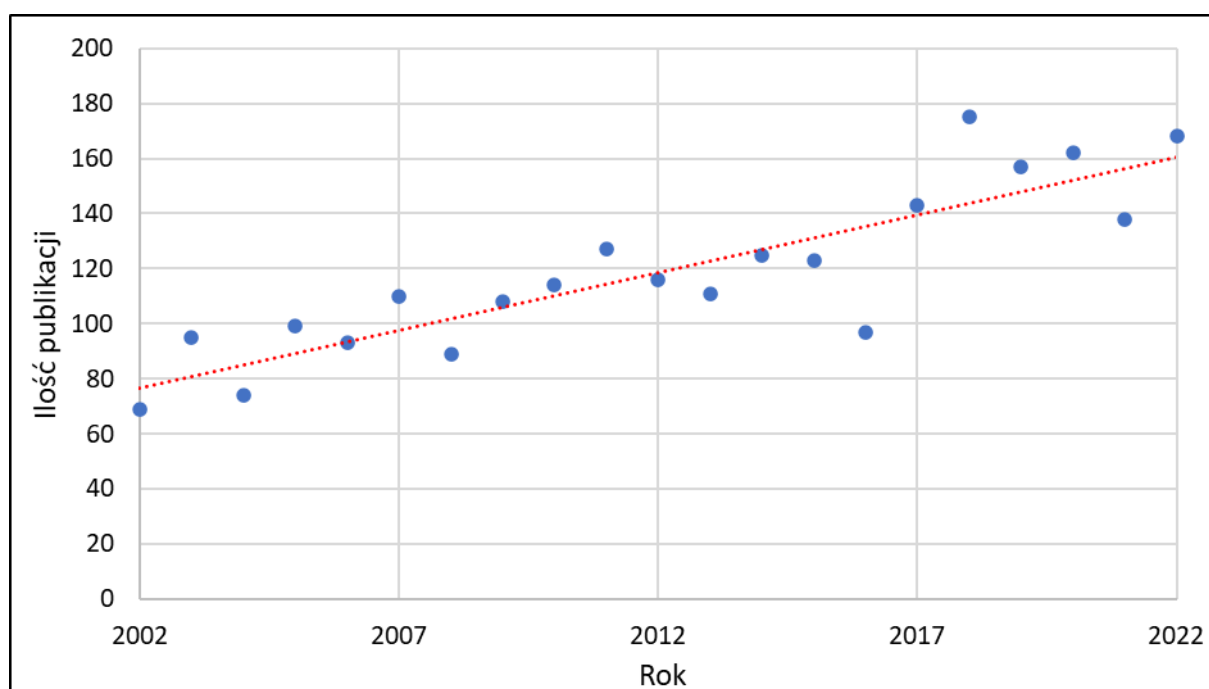
2.6.4 Stabilność termiczna

PCW charakteryzuje się stosunkowo niską stabilnością termiczną w porównaniu do innych polimerów, takich jak polietylen, polipropylen, poli(tereftalan etylenu) itd. Wynika to z obecności różnego rodzaju nietrwałych defektów strukturalnych obecnych w łańcuchach polimeru. PCW ulega degradacji podczas przetwarzania, dlatego konieczne jest stosowanie stabilizatorów termicznych podczas jego przetwórstwa. Degradacja termiczna PCW polega na uwolnieniu gazowego chlorowodoru z łańcuchów polimeru, co prowadzi do powstania sekwencji polienowych, które z kolei powodują niepożądane zabarwienie materiału. Ponadto, wysoka reaktywność polienów może prowadzić do usieciowania łańcuchów polimerowych, a także do uwalniania produktów niskocząsteczkowych takich jak benzen, toluen, styren, naftalen, antracen itp. Wszystkie te reakcje zachodzące podczas degradacji termicznej PCW mogą wpłynąć na właściwości materiału i jego kolor⁸⁰⁻⁸². Stabilizatory PCW mogą działać na

dwa sposoby. Pierwszą możliwością jest reakcja z nietrwałymi atomami chloru w łańcuchach PCW (np. atomami chloru allilowego lub trzeciorzędowego), która zapobiega dalszej dehalogenacji. Tego typu stabilizatory ograniczają tworzenie długich polienów i zapobiegają przedwczesnemu odbarwieniu tworzywa, w związku z czym nazywane są stabilizatorami głównymi. Stabilizatory pomocnicze mają za zadanie wychwytywać uwolnione cząsteczki chlorowodoru powstające w procesie degradacji tworzywa. Tego typu stabilizatory nie chronią produktu przed przebarwieniem, jednak opóźniają całkowitą degradację materiału^{80,83}.

2.7 Badania nad nowymi plastyfikatorami

Zgodnie z danymi bazy Web of Science w ciągu ostatnich dwudziestu lat liczba prac badawczych dotyczących plastyfikatorów PCW wykazuje tendencję wzrostową (rysunek 8). Pomimo zainteresowania polimerami biodegradowalnymi i dodatkami do tych materiałów, a także dyskusją o zakazie stosowania PCW ze względów zdrowotnych i środowiskowych⁸⁴, PCW pozostaje jednym z najszerszej wykorzystywanych polimerów w wielu gałęziach przemysłu. Ponadto obecnie materiał ten zyskuje na popularności przez opracowanie nowych metod jego pozyskiwania z produktów ubocznych przemysłu chemicznego, a odchodząc od ropy naftowej. Najnowsze badanie rynku PCW firmy Ceresana przewiduje dalszy wzrost popytu na ten polimer i osiągnięcie około 57,7 mln ton na świecie w 2031 r.⁸⁵.



Rysunek 8 Ilość wydanych publikacji odpowiadających hasłu „PVC plasticizer” (plastyfikator PCW) w ostatnich dwudziestu latach wg bazy danych Web of Science.

Po restrykcjach nałożonych przez Unię Europejską na stosowanie ftalanów do plastyfikacji tworzyw badania naukowe skupiają się na poszukiwaniu nowych plastyfikatorów, które mogłyby zastąpić szkodliwe związki ftalanowe, a docelowo również inne estry otrzymywane na bazie ropy naftowej. Jedną z propozycji było opracowanie związków o podobnej strukturze i właściwościach fizykochemicznych do ftalanów. W tym przypadku zaproponowano estry na bazie kwasu furanodikarboksylowego, który podobnie jak kwas ftalowy zawiera pierścień aromatyczny. Kwas furanodikarboksylowy ma niższą masę molową (156 g/mol) niż kwas ftalowy (166 g/mol) i jest od niego bardziej lotny. Ograniczenie lotności estrów kwasu furanodikarboksylowego możliwe jest poprzez uzyskanie estrów o dłuższych łańcuchach alkoholowych ⁸⁶. Innym kierunkiem badań nad nowymi plastyfikatorami jest synteza nowych związków o bardziej rozgałęzionej strukturze niż dotąd stosowane plastyfikatory estrowe. Silnie rozgałęzione estry i poliestry charakteryzują się lepszą odpornością na migrację i niższą lotnością, głównie ze względu na wyższą masę molową oraz na rozgałęzienie struktury umożliwiające splątanie cząsteczki plastyfikatora z łańcuchami polimeru. W porównaniu do liniowych odpowiedników, rozgałęzione plastyfikatory zawierają więcej końcowych grup funkcyjnych, co prowadzi do zwiększenia wolnych przestrzeni w tworzywie i jego lepszej plastyfikacji. Wadą plastyfikatorów o silnie rozgałęzionej strukturze jest trudność w ich przetwarzaniu, głównie ze względu na wysoką lepkość ⁸⁷⁻⁹⁰.

Według teorii plastyfikacji plastyfikator nie wytwarza z polimerem wiązań kowalencyjnych. Mimo tego przeprowadzono wiele badań dotyczących tzw. plastyfikatorów reaktywnych (wewnętrznych) będących związkami połączonymi z łańcuchami PCW wiązaniem chemicznym ^{22,23}. Tego typu plastyfikatory często syntezowane są na bazie znanych plastyfikatorów takich jak np. DOP ⁹¹ i cytrynian trietylu ⁹².

2.7.1 Plastyfikatory pierwszorzędowe

2.7.1.1 Plastyfikatory rozgałęzione i hiperrozgałęzione

Badania dotyczące porównania plastyfikatorów polimerycznych liniowych i rozgałęzionych zostały przeprowadzone przez Lindstrom i Hakkarainen. Poli(adypiniany butylenu) otrzymano w reakcjach różnych stosunków molowych kwasu adypinowego lub estrów dimetylowych kwasu adypinowego i 1,4-butanodiolu oraz trimetylopropanu jako

czynnika rozgałęziającego. Otrzymane poliestry charakteryzowały się masą cząsteczkową mieszczącą się w zakresie od 2000 do 10000 g/mol i tworzyły częściowo mieszalne dwufazowe układy z PCW, gdzie faza amorficzna wykazywała pojedynczą temperaturę zeszklenia w badaniu metodą DSC. Badanie właściwości tworzyw przygotowanych z otrzymanymi plastyfikatorami potwierdziło tezę, że rozgałęzienie łańcucha wpływa na większą efektywność plastyfikacji (wyższą wartość wydłużenia przy zerwaniu oraz lepszą mieszalność z PCW). Tworzywa z nowymi polimerycznymi plastyfikatorami porównano z tworzywami zawierającymi plastyfikatory DOP i DEHP, ale wartość wydłużenia przy zerwaniu tworzywa z nowym plastyfikatorem była wyższa jedynie w trzech z siedmiu badanych układów⁵.

Badanie hiperrozgałęzionego poli(adypinianu butylenu) jako plastyfikatora PCW zostało przeprowadzone przez Ascione i in. w 2011 r. Tworzywo z tym plastyfikatorem zostało porównane z tworzywem z liniowym poli(adypinianem butylenu) oraz z tworzywem plastyfikowanym DOP. Hiperrozgałęziony plastyfikator ze względu na splątanie z łańcuchami PCW charakteryzował się najniższą migracją z tworzywa. Tworzywo z opisanym w pracy plastyfikatorem wykazało również porównywalną wartość modułu Younga do tworzywa plastyfikowanego DOP, jednak temperatura zeszklenia tworzywa z hiperrozgałęzionym poli(adypinianem butylenu) była najwyższa spośród badanych⁹³.

Plastyfikatory polimeryczne na bazie polikaprolaktonu opisywane są w literaturze jako związki mogące zastąpić ftalany w tworzywach PCW. Polikaprolakton jest związkiem biokompatybilnym i nietoksycznym, a tworzywa PCW z plastyfikatorami na bazie polikaprolaktonu charakteryzują się porównywalną temperaturą zeszklenia do materiałów z plastyfikatorami ftalanowymi. Ponadto, ze względu na stosunkowo dużą masę cząsteczkową plastyfikatory te wykazują dobrą odporność na migrację z tworzywa^{90,94,95}.

W 2018 r. Huang i in. opracowali hiperrozgałęziony polikaprolakton o różnej masie cząsteczkowej (w zakresie od 8100 do 59 000 Da) poprzez polimeryzację ϵ -kaprolaktonu inicjowaną glicydolem, a następnie reakcję kopolimeryzacji polikaprolaktonu funkcjonalizowanego glicydolem i bezwodnika bursztynowego. Liczbę kolejnych etapów kopolimeryzacji nazwano generacją. Porównanie nowych plastyfikatorów z DEHP wykazało ich nieco wyższą temperaturę zeszklenia (szczególnie dla plastyfikatora pierwszej generacji) i wyższą wartość wydłużenia. Badane plastyfikatory wykazywały znakomitą odporność na migrację (bliską zeru) badaną metodą ekstrakcji w n-heksanie i lotności. Zgodnie z oczekiwaniami, im wyższa była masa cząsteczkowa plastyfikatora (co wiązało się z wyższą

generacją polimerów), tym niższy ubytek masy zanotowano w testach migracji. Spośród wszystkich przebadanych plastyfikatorów polimerowych najkorzystniejsze właściwości posiadał plastyfikator pierwszej generacji. Plastyfikatory, których masa cząsteczkowa i stopień rozgałęzienia były zbyt duże, wykazywały gorsze właściwości uplastyczniające ze względu na ograniczenie ruchliwości szkieletu PCW na skutek oddziaływań między grupami karbonylowymi plastyfikatora polimerowego a grupami chlorowymi łańcucha PCW¹⁷.

Podobne badania przeprowadzili Dong i in. proponując nowe rozgałęzione plastyfikatory poliestrowe o różnych topologiach: gwiaździste i w kształcie zbliżonym do siatki, otrzymywane w wyniku reakcji polimeryzacji kaprolaktonu z glicydołem i poliglicerolem. Otrzymane plastyfikatory różniły się między sobą masą cząsteczkową (w zakresie od 6 000 do 11 000 Da). Tworzywa PCW przygotowane przy użyciu nowych plastyfikatorów przebadano pod kątem temperatury zeszklenia, właściwości wytrzymałościowych (wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu) oraz stabilności termicznej i porównano z tworzywem plastyfikowanym DEHP. Tylko w jednym przypadku (polimer rozgałęziony w sposób usieciowany o masie cząsteczkowej około 6200 Da) otrzymana temperatura zeszklenia była niższa od temperatury zeszklenia układu PCW/DEHP. W pozostałych przypadkach otrzymano wyższe temperatury zeszklenia, jednak niższe od czystego PCW. W przypadku wydłużenia przy zerwaniu najwyższą wartość otrzymano przy plastyfikacji PCW polimerem rozgałęzionym gwiaździste o najniższej masie cząsteczkowej spośród przygotowanych plastyfikatorów o tym typie rozgałęzienia. Wszystkie badane tworzywa z nowymi plastyfikatorami charakteryzowały się lepszą stabilnością termiczną niż tworzywo z DEHP (wyższe wartości temperatury początku rozkładu). Z przeprowadzonych badań wynika, że lepszą efektywność plastyfikacji (niższą temperaturę zeszklenia i lepsze właściwości wytrzymałościowe) zapewniają plastyfikatory polimeryczne o niższych masach cząsteczkowych⁹⁶.

2.7.1.2 Plastyfikatory na bazie olejów naturalnych

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania nowymi plastyfikatorami z surowców odnawialnych^{97,98}. Surowcami tymi często są nietoksyczne oleje roślinne np. olej sojowy^{99,100} olej słonecznikowy^{77,101}, olej rycynowy^{102,103}, olej z otrębów ryżowych¹⁰⁴, olej tungowy^{105,106} itp. Związki te są przyjazne dla środowiska i nie powodują negatywnych skutków dla zdrowia. Plastyfikatory na bazie tych surowców zwykle ulegają biodegradacji ze względu na ich biologiczne pochodzenie ze źródeł odnawialnych. Główną wadą tych

związków jest ich stosunkowo wysoki koszt produkcji, który jest znacznie wyższy niż w przypadku plastyfikatorów obecnie stosowanych w przetwórstwie PCW. W związku z tym obecnym wyzwaniem jest znalezienie plastyfikatora łatwego w obróbce, którego koszty produkcji byłyby porównywalne z komercyjnymi plastyfikatorami ¹⁰⁷. Ponadto istotnym czynnikiem przy projektowaniu nowych plastyfikatorów na bazie olejów roślinnych jest ich ograniczona kompatybilność z PCW, co powoduje konieczność ich modyfikacji przed użyciem. Ważnym aspektem produkcji bioplastyfikatorów jest również to, że surowce te stanowią pokarm dla niektórych zwierząt i ludzi, więc w niektórych przypadkach zwiększony popyt na wybrane oleje może zakłócić równowagę w ekosystemie ¹⁰⁸. Wiązania nienasycone olejów naturalnych są w większości przypadków epoksydowane w celu uzyskania grup epoksydowych zdolnych do wychwytywania chlorowodoru uwalnianego podczas degradacji termicznej tworzywa, zwiększając jego stabilność termiczną. Stosunkowo wysokie masy cząsteczkowe plastyfikatorów na bazie olejów roślinnych zapewniają natomiast dobrą odporność na migrację plastyfikatora z tworzywa ¹⁰⁹.

Najpopularniejszym bioplastyfikatorem jest epoksydowany olej sojowy (ESBO) ^{19,110-112}, który jest stosowany również jako stabilizator termiczny w mieszankach PCW ze względu na jego zdolność do wychwytywania cząsteczek chlorowodoru uwalnianych podczas degradacji termicznej ¹¹³. W zastosowaniach ESBO jako plastyfikatora stosuje się zwykle zawartości na poziomie 25-45 %_{wag.}, natomiast przy zastosowaniu ESBO jako stabilizatora dodatek jest ograniczony do 1-2 %_{wag.} ^{73,114}.

2.7.1.3 Plastyfikatory siloksanowe

Wartą uwagi modyfikację plastyfikatorów otrzymano w reakcji hydrosililowania. Ji i in. opisali zastosowanie poliestru poli(maleinianu heksylu) modyfikowanego 1,1,3,3-tetrametylo-disiloksanem w ilości 10 i 20 %_{wag.} Przygotowano tworzywo PCW z otrzymanymi plastyfikatorami, które poddano badaniom porównując je z PCW plastyfikowanym DOP. Najwyższą wartość wydłużenia otrzymano w przypadku zastosowania plastyfikatora modyfikowanego 10 %_{wag.} siloksanu. Również stabilność termiczna była znacznie wyższa w przypadku nowych poliestrowych plastyfikatorów użytych w tworzywie PCW niż w tworzywie z DOP. Badania migracji przeprowadzono metodą ekstrakcji, eksudacji oraz naturalnego odparowania. We wszystkich przypadkach nowe plastyfikatory wykazały lepszą odporność na migrację, głównie ze względu na wyższą masę cząsteczkową od DOP. Ponadto polepszenie właściwości mieszanek PCW z opisanymi plastyfikatorami może być

związane z utworzeniem wiązań wodorowych między tlenem pochodzącym z wiązania Si-O-Si a atomem wodoru w łańcuchu PCW. Tworzywo PCW z nowymi plastyfikatorami charakteryzowało się jednak wyższymi temperaturami zeszklenia niż tworzywo z DOP, co wskazuje na gorszą efektywność plastyfikacji przez nowe poliestry ¹⁶.

2.7.1.4 Plastyfikatory zawierające atomy chloru

Związki chlorowane, np. chlorowane parafiny, są szeroko stosowane w formulacjach PCW jako uniepalniacze, plastyfikatory drugorzędowe oraz dodatki zmniejszające koszty wytwarzania produktu. W określonych warunkach związki te mogą być również stosowane jako plastyfikatory pierwszorzędowe. W 2017 r. Yuan i Cheng przeprowadzili syntezę polegającą na połączeniu kowalencyjnym cząsteczki chloroparafiny z DOP za pomocą kwasu 4-hydroksyftalowego. Tego typu związek może wytwarzać oddziaływania zarówno grupy karbonylowej jak i podstawników chlorowych pochodzących od chlorowanej parafiny z łańcuchami polimeru. Przeprowadzono badanie ekstrakcji plastyfikatora z uprzednio przygotowanego tworzywa PCW, które wykazało brak ubytku masy podczas badania. Badanie temperatury zeszklenia wykazało natomiast porównywalne wartości z tworzywem plastyfikowanym DOP. Nie zostały jednak przeprowadzone badania wytrzymałościowe próbek, co dałoby szerszy pogląd na możliwości aplikacyjne opisanego plastyfikatora ¹¹⁵.

2.7.1.5 Plastyfikatory wewnętrzne

Skutecznym sposobem ograniczenia migracji plastyfikatora z tworzywa sztucznego jest przyłączenie jego cząsteczek do łańcuchów PCW wiązaniem kowalencyjnym. Plastyfikatory te, mimo iż zwykle charakteryzują się słabą wydajnością uplastyczniania, są ciągle badane i rozwijane. Tego typu tworzywa mogłyby znaleźć zastosowanie na wymagających rynkach, takich gdzie tworzywo ma kontakt z substancjami przyspieszającymi migrację komercyjnych plastyfikatorów, np. w branży motoryzacyjnej lub opakowaniowej. Tematyka plastyfikatorów wewnętrznych PCW wydaje się być jeszcze nie zbadana w pełni. W ostatnich latach ukazało się zaledwie kilka prac na ten temat, choć obszar ze względu na zerową migrację takich związków jest bardzo interesującym pod względem badawczym i wdrożeniowym ¹¹⁶⁻¹¹⁸.

2.7.2 Plastyfikatory drugorzędowe

Drugim kierunkiem w badaniach nad zastępowaniem plastyfikatorów ftalanowych jest wykorzystanie synergicznego wpływu mieszaniny dwóch lub więcej plastyfikatorów na właściwości tworzywa sztucznego. Zwykle plastyfikatory drugorzędowe charakteryzują się niższą kompatybilnością z PCW, a ponadto są niedrogie. Plastyfikatory drugorzędowe mogą znacząco wpływać na właściwości gotowego tworzywa ¹¹⁹.

W 2018 r. Lee i in. przeprowadzili badania synergicznego działania plastyfikatorów na bazie kardanolu (octanu kardanolu i epoksydowanego octanu kardanolu zmieszanych z ESBO). Przygotowane mieszanki PCW zawierały 30 lub 50 phr, a do części z nich dodano dodatkowe 5 phr (ESBO). Otrzymane tworzywa porównano z PCW plastyfikowanym DOP. Tworzywo z epoksydowanym octanem kardanolu wykazało wyższe wydłużenie przy zerwaniu niż ten sam materiał bez dodatkowych 5 phr ESBO. W przypadku pozostałych badanych plastyfikatorów (octanu kardanolu i DOP) dodatkowe 5 phr ESBO spowodowało obniżenie wydłużenia przy zerwaniu. We wszystkich badanych przypadkach dodatek ESBO spowodował obniżenie temperatury zeszklenia, ale wzrost modułu Younga w stosunku do tworzywa z samym plastyfikatorem pierwszorzędowym. Ponadto badanie metodą FTIR mieszaniny plastyfikującej epoksydowanego octanu kardanolu z ESBO wykazało, że jednoczesne zastosowanie tych plastyfikatorów skutkuje zmniejszeniem stosunku pasm krystalicznych do amorficznych ¹¹⁰.

W 2004 r. Sunny i in. częściowo zastąpili DEHP w tworzywie PCW trzema różnymi plastyfikatorami polimerowymi: kauczukiem nitrylowym (NBR), karboksylovanym kauczukiem nitrylowym (XNBR) i epoksydowanym kauczukiem naturalnym (ENR). Dodatek do wartości 25 phr XNBR lub ENR do PCW zapewniał niższą wytrzymałość na rozciąganie niż w przypadku czystego DEHP. Przy użyciu ENR nie zaobserwowano znaczących zmian wytrzymałości na rozciąganie. Wydłużenie przy zerwaniu we wszystkich próbkach z plastyfikatorami polimerowymi, niezależnie od stosunku plastyfikatorów pierwszo- do drugorzędowych, było mniejsze niż w przypadku czystego DEHP. Ekstrakcja eterem naftowym wykazała spadek wymywania DEHP dla wszystkich próbek z mieszaniną plastyfikatorów w porównaniu z czystym DEHP, ale nie zaobserwowano wyraźnych korzystnych efektów synergicznych, przy założeniu, że migracja plastyfikatorów polimerowych była bliska zeru ¹²⁰.

W 2017 r. Wang i in. opracowali nowy plastyfikator zawierający grupy hydroksylowe i grupy bogate w azot, syntezowany w reakcji melaminy z formaldehydem, a następnie w reakcji z bezwodnikiem tungowo-maleinowym i epichlorohydryną. Bezwodnik tungowo-maleinowy dodawano w czterech różnych stosunkach molowych z uprzednio przygotowaną melaminą modyfikowaną formaldehydem: 1:1, 1:2, 1:3 (GEHTMA-3) i 1:4. Jedynie tworzywo PCW z dodatkiem GEHTMA-3 wykazywało większe wydłużenie i wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu z DOTP, dlatego przeprowadzono dalsze badania tego związku w mieszkankach plastyfikatorów. Przygotowano badania na próbkach o różnych proporcjach DOTP/GEHTMA-3 w celu zbadania synergicznego wpływu tych dwóch związków na odporność na migrację i właściwości mechaniczne tworzywa. Ze względu na obecność różnych grup funkcyjnych w makrocząsteczce GEHTMA-3, tj. estrowej, hydroksylowej, epoksydowej, pierścienia benzenowego itp., nowo opracowany plastyfikator drugorzędowy mógł silnie oddziaływać zarówno z DOTP, jak i PCW, tworząc wiązania wodorowe i dipol-dipol. Znaczący spadek ubytku masy podczas ekstrakcji eterem naftowym i n-heksanem stwierdzono we wszystkich próbkach z mieszaniną dwóch plastyfikatorów, nawet w próbkach o stosunkowo niewielkiej zawartości plastyfikatora GEHTMA-3 (4:36 phr GEHTMA-3:DOTP). Badanie wykazało, że GEHTMA-3 działa jako kompatybilizator między PCW i DOTP. W tworzywach z mieszaninami plastyfikującymi, w których plastyfikator GEHTMA-3 stanowi mniej niż połowę lub połowę zawartości plastyfikatorów w mieszance zaobserwowano poprawę właściwości wytrzymałościowych (wyższe wydłużenie przy zerwaniu) w stosunku do tworzywa plastyfikowanego samym DOTP oraz tworzywa z samym GEHTMA-3 ²⁶.

W 2020 r. Chen i in. zsyntezowali hiperrozgałęziony plastyfikator estrowy przy użyciu oleju sojowego (SOHE), a następnie wprowadzili go do mieszanki PCW w celu zbadania właściwości termicznych i mechanicznych. Nowy związek wykazywał dobrą stabilność termiczną w porównaniu z DOP, ale temperatura zeszklenia była znacznie wyższa (odpowiednio 61,89 °C dla SOHE i 41,46 °C dla DOP). Mieszanina tych dwóch plastyfikatorów, przy częściowym zastąpieniu DOP przez SOHE, wykazywała nieznacznie wyższą temperaturę zeszklenia niż czysty DOP. Właściwości mechaniczne uległy natomiast poprawie po zastosowaniu mieszaniny plastyfikatorów w mieszkankach PCW, podczas gdy mieszanka z czystym SOHE oraz mieszanka z czystym DOP wykazywały gorsze właściwości mechaniczne. Autorzy stwierdzili, że oddziaływanie między polarnymi grupami estrowymi SOHE i atomami α -wodoru w PCW powoduje powstawanie wiązań wodorowych, osłabienie

przyciągania łańcuch-łańcuch w PCW oraz zwiększenie wolnej objętości w tworzywie. W związku z tym możliwe było zaobserwowanie efektu synergicznego mieszaniny plastyfikatorów, a SOHE stał się obiecującym plastyfikatorem drugorzędowym. Zgodnie z oczekiwaniami, dzięki dużej masie cząsteczkowej nowego plastyfikatora, poprawiła się odporność na ekstrakcję i lotność w mieszankach z SOHE ¹²¹.

3. Cel i zakres pracy

Celem pracy było opracowanie nowych plastyfikatorów i mieszanin plastyfikatorów PCW na drodze modyfikacji chemicznej komercyjnych plastyfikatorów produkowanych w Grupie Azoty ZAK S.A. w celu ograniczenia ich migracji z tworzywa. Ze względu na restrykcje unijne dotyczące powszechnie stosowanego plastyfikatora ftalanowego⁶⁸ został on zastąpiony w portfolio Grupy Azoty ZAK S.A. jego izomerem tereftalanowym DEHT. Ze względu na łatwiejszą migrację z tworzywa, którą wykazuje DEHT, w porównaniu z plastyfikatorem ftalanowym, możliwość ograniczenia tego niekorzystnego zjawiska dla DEHT i innych plastyfikatorów z oferty Grupy Azoty ZAK S.A (TOTM i DBT) jest szczególnie istotna z punktu widzenia firmy i jej potencjalnych klientów.

W celu ograniczenia migracji wymienionych plastyfikatorów estrowych zaproponowano w pracy dwie różne modyfikacje estrów: (1) modyfikacja polegająca na wprowadzeniu atomów chloru do cząsteczki plastyfikatora oraz (2) poprzez zwiększenie masy cząsteczkowej cząsteczki plastyfikatora (plastyfikator oligomeryczny).

W pierwszym etapie opracowano metodę wstępnego oszacowania przydatności danego związku jako plastyfikatora PCW. Stosowana do tej pory w laboratoriach badawczych Grupy Azoty ZAK S.A. klasyczna (typowa dla przetwórstwa PCW) metoda przygotowania tworzywa była zbliżona do warunków przemysłowych produkcji plastyfikowanego PCW. Wadą tej metody była jednak konieczność użycia stosunkowo dużych ilości plastyfikatorów (około 1 kg), co w przypadku prac badawczych, obejmujących zwykle przygotowanie grupy związków, byłoby czasochłonne i generowałoby duże ilości odpadów. W celu szybszej oceny właściwości danego związku jako plastyfikatora PCW celem prac było opracowanie nowej metody plastyfikacji i porównanie jej z metodą klasyczną, aby potwierdzić jej przydatność.

Celem drugiej części pracy było przeprowadzenie reakcji chemicznych (transestryfikacji i hydrosililowania) prowadzących do uzyskania nowych plastyfikatorów i ich mieszanin. Zaplanowano reakcję transestryfikacji w celu wprowadzenia atomów chloru do cząsteczki plastyfikatorów, co ze względu na możliwość intensyfikacji oddziaływań między cząsteczką plastyfikatora a łańcuchami polimeru miało na celu ograniczenie migracji z tworzywa.

Planowana druga metoda modyfikacji plastyfikatorów składała się z dwóch etapów: reakcji transestryfikacji w celu wprowadzenia wiązania nienasyconego do struktury

plastyfikatora oraz reakcji hydrosililowania polegającej na sprzęganiu estrów z wodorosiloksanami. W tym przypadku ograniczona migracja z tworzywa miałyby być spowodowana zwiększoną masą cząsteczkową plastyfikatora.

Kolejnym celem pracy było zbadanie właściwości PCW plastyfikowanego nowymi plastyfikatorami. Poza badaniem migracji, które jest najważniejszym parametrem wynikającym z tematu pracy doktorskiej, zaplanowano badanie właściwości wytrzymałościowych, temperatury zeszklenia i stabilności termicznej.

W ostatnim etapie zaplanowano wytypowanie najlepszych plastyfikatorów wstępnie przebadanych metodą wylewania folii i przygotowanie tworzywa metodą klasyczną z tymi związkami. W tym etapie badania aplikacyjne tworzywa zostaną rozszerzone o metody stosowane w Grupie Azoty ZAK S.A., a opis tych badań zostanie utajniony ze względu na przygotowywane wdrożenie produktu do portfolio spółki.

4. Część eksperymentalna

4.1 Odczynniki

Odczynniki do syntez i plastyfikatory: Oxoviflex™ (tereftalan bis(2-etyloheksylu)) (Grupa Azoty ZAK S.A., ≥99,5 %); Oxofine™ DBT (tereftalan di(n-butylu)), (Grupa Azoty ZAK S.A., >98 %); TOTM (trimelitan trioktylu) (Sigma Aldrich, 99 %); ftalan bis(2-etyloheksylu) (Grupa Azoty ZAK S.A., 98 %), 3-metylo-3-buten-1-ol (izoprenol) (Sigma Aldrich, ≥97 %); 6-chloroheksan-1-ol (TCI, >96 %); 8-chlorookan-1-ol (Merck, 98 %), n-butanol, izobutanol (Grupa Azoty ZAK S.A., >99,8 %), alkohol allilowy (Sigma Aldrich, 99 %); 10-undeken-1-ol (Sigma Aldrich, 98 %); poli(metylowodorosiloksan) (Sigma Aldrich, średnia masa cząsteczkowa $M_n = \sim 390$ g/mol); poli(metylowodorosiloksan) z trimetylosililowymi grupami końcowymi (Gelest, lepkość 15-25 cSt); toluen (POCH Basic, 99,5 %).

Katalizatory transestryfikacji: tlenek di(n-butylucyny) (Songwon Industrial Co. Ltd.); dilaurylian dibutylucyny (HSH Chemie); tlenek dioktylocyny (Sigma Aldrich) (DOTO); FASCAT 4100 (poli(kwas monobutylucyny), PMC Organometallic); węglan potasu (Avantor VWR, cz.d.a.); kwas p-toluenosulfonowy (monohydrat, Sigma Aldrich); żywica jonowymienna Amberlyst 15 (DuPont); 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en (DABCUD) (Sigma Aldrich); 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en (TABCD) (Sigma Aldrich).

Katalizator hydrosililowania: katalizator Karstedta (Platyna(0)-1-diwinyl-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan roztwór w ksylenie, zaw. Pt - 2 %) (Sigma Aldrich).

Materiały i odczynniki do przygotowania i badania tworzyw: PCW typ S-70 (Anwil SA), polietylen niskiej gęstości LOTRENE® FD 0474 (LDPE) (Qatar Petrochemical Company Ltd), węglan wapnia (Kreda Extra, Piotrowice sp. z o.o.), stabilizator termiczny Baeropan R 8890 KA/2 (Baerlocher), tetrahydrofuran do plastyfikacji metodą wylewania folii (Honeywell, 99,9 %), etanol do rozpuszczania próbek badanych metodą GC (POCH, 96 %), n-heksan do badań migracji (Avantor VWR, 97 %).

4.2 Synteza i analiza związków

4.2.1 Reakcje transestryfikacji

4.2.1.1 Transestryfikacja estrów n-butanolem i izobutanolem

W celu oszacowania parametrów i przebiegu reakcji transestryfikacji przeprowadzono próby z TOTM z użyciem n-butanolu oraz izobutanolu.

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej o poj. 50 cm³ zaopatrzonej w termometr i mieszadło magnetyczne umieszczono alkohol i ester w różnych stosunkach molowych (od 1 : 1,2 do 1 : 10) oraz katalizator w ilości 0,2 %_{wag.} względem całej mieszaniny. Mieszaninę reakcyjną podgrzewano w łaźni olejowej. Jako zmienne stosowano temperaturę (40 – 110 °C) oraz czas reakcji (30 min – 72 h). Badano wpływ temperatury i czasu na przebieg reakcji pobierając w trakcie reakcji z układu reakcyjnego próbki do analizy ilościowej. Na podstawie wyników analizy ilościowej zdecydowano o zakończeniu procesu. Brak istotnych zmian w składzie mieszaniny w kolejnych pobranych próbkach był wyznacznikiem do zakończenia procesu. Parametry układów reakcyjnych zestawiono w tabeli 1. Po zakończeniu reakcji nadmiar alkoholi oddestylowano w temperaturze 140 °C pod ciśnieniem 50 kPa.

Alkohol użyty w reakcji transestryfikacji	Stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	Katalizator (0,2 % _{wag.})	Temperatura reakcji, °C	Czas reakcji, h
n-butanol	1 : 1,2	PTSA	90	72
		Fascat 4100	110	24
		DBTDL	110	24
		DOTO	110	24
		Amberlyst 15	90	24
	1 : 2	PTSA	40	24
		K ₂ CO ₃	50	48
	1 : 4	PTSA	60	24
			70	24
			80	24
			90	24

	1 : 10		100	24
		PTSA	100	24
		K ₂ CO ₃	80	24
		DBTDL	110	48
		DOTO	110	24
izobutanol	1 : 4	PTSA	70	6
			100	6
	1 : 10	PTSA	100	48

Tabela 1 Parametry reakcji transestryfikacji TOTM n-butanolem i izobutanolem.

4.2.1.2 Transestryfikacja estrów chloroalkoholami

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej o poj. 25 cm³ zaopatrzonej w termometr i mieszadło magnetyczne umieszczono chloroalkohol (6-chloroheksan-1-ol albo 8-chlorooktan-1-ol), ester (DEHT, TOTM, DEHP albo DBT) oraz katalizator w ilości 0,5 %_{wag}. W pierwszym etapie mieszaninę reakcyjną podgrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 140 °C. Jako zmienny parametr stosowano czas reakcji (1,5 – 6 h) oraz stosunek molowy reagentów. O zakończeniu pierwszego etapu reakcji decydowano na podstawie analizy ilościowej pobranych próbek z układu reakcyjnego. Brak znaczących zmian składu mieszaniny reakcyjnej był powodem zakończenia etapu pierwszego reakcji. W drugim etapie z układu reakcyjnego oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem powstający wolny alkohol 2-etyloheksylowy, co powodowało zaburzenie stanu równowagi reakcji transestryfikacji i przesunięcie jej w stronę tworzenia estrów zawierających chloroalkohol. Po upływie 1 godziny nadmiar chloroalkoholi (substratu) oddestylowano w temperaturze 160 °C i pod ciśnieniem 0,2 kPa (w przypadku, reakcji z 6-chloroheksan-1-olem) lub w temperaturze 175 °C i pod ciśnieniem 0,2 kPa (w przypadku, gdy do reakcji użyto 8-chlorooktan-1-olu). Parametry reakcji układów reakcyjnych zestawiono w tabeli 2.

Alkohol użyty w reakcji transestryfikacji	Ester użyty w reakcji transestryfikacji	Stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	Czas reakcji, h	Nazwa mieszaniny plastyfikującej
6-chloroheksan-1-ol	DEHT	1 : 0,5	2,5	DEHT-6Cl_1-05
		1 : 1	4	DEHT-6Cl_1-1
		1 : 2	4	DEHT-6Cl_1-2

	TOTM	1 : 4	2,5	DEHT-6Cl_1-4
		1 : 1	4	TOTM-6Cl_1-1
		1 : 2	4	TOTM-6Cl_1-2
	DEHP	1 : 2	7	DEHP-6Cl_1-2
	DBT	1 : 1,5	5	DBT-6Cl_1-15
		1 : 2	7	DBT-6Cl_1-2
8-chlorooktan-1-ol	DEHT	1 : 0,5	4	DEHT-8Cl_1-05
		1 : 2	2,5	DEHT-8Cl_1-2
	TOTM	1 : 1	3	TOTM-8Cl_1-1
	DEHP	1 : 2	7	DEHP-8Cl_1-2

Tabela 2 Parametry reakcji transestryfikacji estrów DEHT, TOTM, DEHP albo DBT chloroalkoholami.

4.2.1.3 Transestryfikacja estrów alkoholami zawierającymi wiązanie nienasycone.

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej o poj. 50 cm³ zaopatrzonej w termometr i mieszadło magnetyczne umieszczono nienasycony alkohol (alkohol allilowy, izoprenol albo 10-undeken-1-ol), ester oraz katalizator w ilości od 0,5 do 1 %_{wag}. Jako parametry zmienne w reakcji stosowano temperaturę (80 – 200 °C), którą dostosowano do temperatury wrzenia danego alkoholu, czas reakcji (3 h – 72 h) oraz stosunek molowy reagentów. Badano wpływ temperatury i czasu na przebieg reakcji pobierając w trakcie reakcji z układu reakcyjnego próbki do analizy ilościowej. Na podstawie wyników analizy ilościowej zdecydowano o zakończeniu pierwszego etapu procesu. Spadek zawartości procentowej estru monopodstawionego w mieszaninie na skutek tworzenia się estrów di- i tripodstawionych był wyznacznikiem zakończenia reakcji. Parametry układów reakcyjnych zestawiono w tabeli 3. Po reakcji z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem wolne alkohole. Do oddestylowania alkoholu allilowego i izoprenolu proces prowadzono w temperaturze 160 °C i pod ciśnieniem 1 kPa, natomiast w przypadku 10-undeken-1-olu w temperaturze 170 °C i pod ciśnieniem 0,2 kPa.

Alkohol użyty w reakcji transestryfikacji	Stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	Katalizator	Stężenie katalizatora, % _{wag.}	Temperatura reakcji, °C	Czas reakcji, h
alkohol allilowy	1 : 1,2	PTSA	0,5	80	72
		K ₂ CO ₃	0,5	80	72
	1 : 10	DOTO	0,5	80	24
izoprenol	1 : 1	DBTO	0,5	110	6
	1 : 4	DBTO	0,5	110	6
	1 : 10	DOTO	0,5	110	24
		DBTO	0,5	90	35
				110	7
				125	6
		DBTDL	1,0	110	12
			0,5	110	24
		DBTDL	1,0	110	6
			TABCD	0,5	125
		DABCUD	0,5	125	6
		PTSA	1,0	110	6
	K ₂ CO ₃	0,5	110	24	
	Fascat 4100	0,5	125	68	
	1 : 20	DBTO	0,5	110	7
1 : 30	DBTO	0,5	125	7	
10-undeken-1-ol	1 : 10	DBTO	0,5	200	6

Tabela 3 Parametry reakcji transestryfikacji TOTM alkoholami z wiązaniem nienasyconym.

4.2.2 Reakcje sprzęgania

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej o poj. 25 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, septy do szlifów zapobiegające dostaniu się powietrza do wnętrza kolby oraz dopływ i odpływ osuszonego N₂ umieszczono 10 cm³ toluenu jako rozpuszczalnika. Następnie do układu dodano mieszaninę estrów uzyskaną w reakcji transestryfikacji oraz poli(metylohydrosiloksan) o średniej masie cząsteczkowej 390 g/mol albo 1400-1800 g/mol

(w ilości stechiometrycznej lub w nadmiarze). Mieszając zawartość kolby powoli dodawano katalizator Karstedta w ilości 0,1 cm³. Mieszaninę mieszano w temperaturze około 60 °C przez 24 h utrzymując przepływ azotu. Po 24 h kolbę umieszczono w suszarce próżniowej i suszono celem odparowania toluenu przez około 24 h.

Obliczenia dotyczące stechiometrycznych ilości reagentów prowadzono przy założeniu, że niezależnie od ilości grup nienasyconych w estrze, z poli(metylohydroksiloksanem) przereaguje tylko jedna grupa. Dzięki temu zabiegowi przeciwdziałano powstawaniu sieci polimerycznych, które mogłyby się tworzyć podczas reakcji cząsteczek estru kwasu trimelitowego z dwoma lub trzema łańcuchami poli(metylohydroksiloksanu). W reakcji z nadmiarem wiązań nienasyconych w stosunku do poli(metylohydroksiloksanu) zastosowano 20 % nadmiar tych grup, przy założeniu, że przereaguje tylko jedna grupa z każdego podstawionego alkoholem nienasyconym estru.

4.2.3 Chromatografia Gazowa

Badania składu ilościowego i jakościowego mieszanin estrów przeprowadzono na chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i spektrometrem masowym Agilent 7890BN (Agilent Technologies, Santa Clara, USA). Do wszystkich badań użyto kolumny 19091s-433UI (Agilent).

Badania diestrów: temperatura kolumny była utrzymywana na poziomie 60°C przez 2 min, a następnie wzrastała do 250°C z szybkością 25°C/min. W kolejnym etapie temperatura wzrosła do 300°C z szybkością 10°C/min i na poziomie 300°C była utrzymywana przez 15 min. Temperatura dozownika wynosiła 320°C. Jako gazu nośnego użyto helu (99,999 %), którego przepływ wynosił 2 ml/min. Split ustalono na poziomie 20 : 1.

Badania triestrów: temperatura kolumny była utrzymywana na poziomie 60°C przez 2 min, a następnie wzrastała do 250°C z szybkością 25°C/min. W kolejnym etapie temperatura wzrosła do 300°C z szybkością 10°C/min i na poziomie 300°C była utrzymywana przez 75,4 min. Temperatura dozownika wynosiła 320°C. Jako gazu nośnego użyto helu (99,999 %), którego przepływ wynosił 2 ml/min. Split ustalono na poziomie 20 : 1.

Strukturę otrzymanych związków badano techniką spektrometrii masowej sprzężonej z chromatografią gazową. Mieszaninę poreakcyjną rozdzielano na chromatografii GCMS i detektorem masowym analizowano poszczególne piki. Widma masowe pochodzące od

cząsteczek niemodyfikowanych estrów, które były substratem reakcji identyfikowano automatycznie poprzez porównanie z danymi zawartymi w komercyjnej bazie widm masowych NIST. Dla pozostałych związków będących produktami reakcji transestryfikacji potwierdzenie ich struktury wykonywano na podstawie analizy fragmentacyjnej widm masowych zebranych dla poszczególnych czasów retencji.

4.3 Przygotowanie plastyfikowanych tworzyw PCW

4.3.1 Metoda wylewania folii

W celu otrzymania plastyfikowanego tworzywa metodą wylewania folii do 100 cm³ THF umieszczonego w kolbie z chłodnicą zwrotną dodano 7,66 g PCW oraz 3,83 g plastyfikatora. Całość mieszano przez ok. 6 h za pomocą mieszadła magnetycznego w temp. 50 °C, aż do otrzymania jednorodnej mieszaniny. Następnie roztwór wylewano na wypoziomowaną szalkę Petriego o średnicy 165 mm i suszono w temperaturze pokojowej przez 48 h. Po wstępnym odparowaniu rozpuszczalnika folię suszono w suszarce próżniowej w temp. 35 °C przez 24 h celem pozbycia się resztek rozpuszczalnika. W ten sposób otrzymano przezroczyste folie o grubości ok. 0,5 mm, które przechowywano w eksykatorze pomiędzy arkuszami folii aluminiowej^{5,17,44}.

Przygotowano również folię z dodatkami (kredą i stabilizatorem termicznym). W tym celu naważono 6,99 g PCW (100 phr), 3,49 g plastyfikatora (50 phr), 0,31 g stabilizatora termicznego (4,5 phr) (uprzednio utartego w młynku) oraz 0,70 g kredy (10 phr). Masa wszystkich składników była równa masie składników potrzebnych do przygotowania folii dwuskładnikowych (PCW, plastyfikator), tj. 11,49 g. Pozostałe czynności były wykonywane jak wyżej.

4.3.2 Metoda klasyczna

Przygotowanie tworzywa metodą konwencjonalną polegało na tym, że suchą mieszanekę o następującym składzie: PCW – 100 phr, plastyfikator – 50 phr, kreda – 10 phr, stabilizator termiczny – 4,5 phr przygotowano w mieszalniku grzewczo-chłodzącym (High Power Jacketed High-Speed Laboratory Mixer, LabTech Engineering Ltd.). Masa wsadu do mieszalnika wynosiła 1,8 kg. W pierwszym etapie polimer wraz z stabilizatorem termicznym

mieszano z prędkością 2500 obr./min do osiągnięcia przez układ temperatury 80 °C. Następnie obniżono prędkość do 1800 obr./min dodając plastyfikator. W temperaturze 95 °C dodano kredę i całość ogrzewano jeszcze do 110 °C. W kolejnym etapie mieszanke przesypano do naczynia chłodzącego, gdzie chłodzono wodą przy 750 obr./min przez 10 min. Cały cykl trwał około 25 min. Po 24 h mieszanka została wytłoczona przy użyciu wyciarki dwuślimakowej (Zamak Mercator Sp. z o.o., średnica ślimaka $D = 24$ mm, $L/D = 40$) z wanną chłodzącą i granulatorem. Zakres temperatur w poszczególnych strefach cylindra wyciarki ustalono na poziomie 140–170 °C, a temperaturę głowicy ustalono na 150 °C. Prędkość obrotową ślimaków ustalono na poziomie 35 obr./min. Część granulatu (niezbędna do wycięcia kształtek do dalszych badań) została wyprasowana w prasie hydraulicznej w postaci arkuszy o wymiarach 150x200 mm i grubości 2 mm (The Micro Scientific Bench Top Hydraulic Press Type LP30-B, LabTech Engineering Ltd.). Warunki procesu prasowania: temp. 170 °C, ciśnienie 16 MPa, czas prasowania 7,5 min (cykl grzania 3,5 min, cykl chłodzenia 4 min). Gotowe arkusze przechowywano w komorze do kondycjonowania próbek (KMF 115, Binder) w temperaturze 23 °C i wilgotności względnej równej 50 %.

Dodatkowo przygotowano tworzywo dwuskładnikowe (PCW, plastyfikator) stosując 1,8 kg wsadu do mieszalnika. Pozostałe czynności wykonano jak wyżej.

4.4 Badania aplikacyjne otrzymanych tworzyw

4.4.1 Odporność na migrację do LDPE

Do badań migracji plastyfikatora do ciała stałego przygotowano specjalne wypraski w postaci arkuszy z LDPE o wymiarach 150x200 mm i grubości 1 mm. (The Micro Scientific Bench Top Hydraulic Press Type LP30-B, LabTech Engineering Ltd.). Warunki procesu prasowania: temp. 160 °C, ciśnienie 16 MPa, czas prasowania 3,75 min (cykl grzania 15 s, cykl chłodzenia 3,5 min). Badania migracji do ciała stałego (LDPE) prowadzono w oparciu o normę ISO 177:2016(E). Badanie polegało na pomiarze ubytku masy próbki plastyfikowanego PCW będącego w kontakcie z LDPE pod ciśnieniem wywieranym przez pięciokilogramowy odważnik, w temperaturze 70 °C. Krążki tworzywa PCW o średnicy 50 mm oraz LDPE o średnicy 60 mm wycięto przy użyciu prasy pneumatycznej (7108 Series, Zwick Roell). Uprzednio zważone krążki ($5,57 \pm 0,55$ g w przypadku kształtek z wyprasowanych arkuszy oraz $1,1 \pm 0,1$ g w przypadku filmów wylewanych z roztworu)

umieszczano pomiędzy dwoma krążkami LDPE o średnicy 60 mm i grubości 1 mm w suszarce na okres 1, 2, 4, 5, 7, 10, 15 i 30 dni. Po wyjęciu z suszarki próbki umieszczano na 24 h w komorze do kondycjonowania próbek (KMF 115, Binder) w temperaturze 23 °C i wilgotności względnej równej 50 %, a następnie zważono. Migrację plastyfikatora obliczono zgodnie z równaniem 3. Stopień migracji wyrażony jako procent ubytku plastyfikatora z próbki obliczono zgodnie z równaniem 4 (filmy wylewane z roztworu) oraz 5 (tworzywo prasowane).

$$w_p = w_0 - w_t \quad (3)$$

$$e_{df} = \frac{w_p \times 100}{w_0 \times \frac{50}{150}} \quad (4)$$

$$e_{dt} = \frac{w_p \times 100}{w_0 \times \frac{50}{164,5}} \quad (5)$$

Gdzie:

w_p – masa plastyfikatora, który uległ migracji, g,

w_0 – początkowa masa próbki, g,

w_t – masa próbki po czasie t, g,

e_{df} – stopień ekstrakcji plastyfikatora z próbki plastyfikowanego filmu PCW, %,

e_{dt} – stopień ekstrakcji plastyfikatora z wyprasowanego krążka plastyfikowanego PCW, %.

4.4.2 Odporność na ekstrakcję

Badanie ekstrakcji plastyfikatora z tworzywa prowadzone było w n-heksanie. Próbki (kwadraty 10x10 mm) zostały zważone (285 ± 15 mg dla prasowanych próbek oraz 64 ± 5 mg dla filmów wylewanych z roztworu), a następnie zanurzone w 50 ml rozpuszczalnika na określony czas (0,17 h ; 0,5 h; 1 h; 2 h; 4 h; 8 h; 24 h; 48 h) w temperaturze pokojowej. Po tym czasie próbki wyjęto z cieczy, osuszono i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 24 h do uzyskania stałej masy próbki. Migrację i stopień migracji obliczono zgodnie z równaniami 3-5⁹³.

4.4.3 Właściwości wytrzymałościowe

Badania wytrzymałościowe prowadzone były w oparciu o normę SIST EN ISO 527-2:2012¹²². Do badań użyto kształtek w formie hantla (typ 1BA), które wycięto przy użyciu

prasy pneumatycznej (7108 Series, Zwick Roell). Właściwości mechaniczne: wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga wyznaczono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej (10kN Allround Table-top Universal Testing machine, Zwick Roell) w temperaturze pokojowej. Kształtki były rozciągane z prędkością 50 mm/min przy użyciu głowicy 10 kN (prasowane PCW) oraz przy użyciu głowicy 100 N (filmy wylewane z roztworu). Wszystkie wartości podano jako średnią z co najmniej pięciu pomiarów ¹¹⁰.

4.4.4 Stabilność termiczna metodą termogravimetryczną

Badania termogravimetryczne prowadzono przy użyciu aparatu TGA-2 Mettler Toledo. Próbkki o masie około 10 mg (granulka lub film wylewany z roztworu) ogrzewano w zakresie temperatur od 30 do 650 °C z szybkością 10 °C/min z przepływem azotu na poziomie 50 ml/min. Z otrzymanego wykresu zależności ubytku masy od temperatury wyznaczono punkty początkowe poszczególnych etapów (onset 1 i onset 2) oraz punkty, w których ubytek masy wynosi: 5, 10, 25, 50, 75 % ¹²³.

4.4.5 Temperatura zeszklenia

Do badań metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej użyto aparatu DSC-3 Mettler Toledo. Próbkki o masie około 10 mg zważono, umieszczono w naczynkach aluminiowych o pojemności 40 µl i poddano dwóm cyklom grzania i jednemu cyklowi chłodzenia od -60 °C do 120 °C z szybkością 10 °C/min z przepływem azotu (50 ml/min). Temperaturę zeszklenia wyznaczono jako minimum piku pierwszej pochodnej wykresu przepływu ciepła po temperaturze. Wynik podano jako średnią co najmniej 3 pomiarów ¹²⁴.

4.4.6 Badanie powierzchni i przekroju pod mikroskopem SEM

Analizę mikroskopową SEM wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym Phenom Pro-X, ThermoFisher Scientific wyposażonym w źródło LiB6, detektor BSE oraz analizator EDX. Próbkki przed obserwacją pokrywano warstwą przewodzącą złota o grubości 5 nm w napyłarce Quorum Q150R ES.

5. Wyniki i dyskusja

5.1 Porównanie metod przygotowania plastyfikowanego PCW

Opracowanie szybkiej metody szacowania przydatności danego związku jako plastyfikatora PCW było niezbędnym zabiegiem przed przystąpieniem do dalszych części projektu doktorskiego. Stosowana do tej pory w Grupie Azoty ZAK S.A. klasyczna metoda przygotowania tworzyw odwzorowująca proces technologiczny produkcji plastyfikowanego PCW wymagała stosunkowo (w odniesieniu do skali laboratoryjnej) dużych ilości plastyfikatora (około 1,0 kg) do przeprowadzenia podstawowych badań właściwości. W związku z koniecznością oceny otrzymanych w reakcjach związków jako potencjalne plastyfikatory, opracowano szybką metodę wylewania filmów z roztworu pozwalającą na wstępne oszacowanie właściwości tych związków w tworzywie PCW, a co za tym idzie, odrzucenie lub zakwalifikowanie ich do dalszych badań. Podstawowy pakiet badań, w skład którego wchodzi wyznaczenie przebiegu procesu ekstrakcji n-heksanem, badanie właściwości wytrzymałościowych, wyznaczenie temperatury zeszklenia oraz analiza termograwimetryczna wymaga przygotowania jednej folii, a więc 3,83 ml plastyfikatora. Jest to ilość około 260 razy mniejsza niż w przypadku przygotowania tworzywa metodą klasyczną, co pozwala na znaczne ograniczenie zużycia materiałów i mniejszą ilość odpadów.

Celem dostosowania znanej metody wylewania folii z roztworu THF przygotowano filmy z trzema znanymi i dostępnymi na rynku plastyfikatorami: DEHT, DEHP, TOTM. Metoda ta jest szeroko stosowana na skalę laboratoryjną i opisywana w wielu publikacjach dotyczących badań nad nowymi plastyfikatorami. Nie wymaga ona specjalistycznego sprzętu laboratoryjnego, a jedynie szklanej kolby i podgrzewanego mieszadła magnetycznego. THF pełni rolę rozpuszczalnika łańcuchów PCW ułatwiając dyfuzję plastyfikatora do macierzy polimeru. Po jego odparowaniu, plastyfikator pozostaje w macierzy polimeru, czego efektem jest miękkość i elastyczność powstałej folii. W przypadku tej metody problemy stwarza odparowywanie THF-u. Zgodnie z danymi literaturowymi niemożliwe jest jego całkowite usunięcie. Zwykle około 2-5 % ^{43,99} rozpuszczalnika pozostaje w folii działając również jako plastyfikator i częściowo zaburzając wyniki.

Równolegle przygotowano tworzywa PCW wytwarzane metodą bliższą metodzie stosowanej przez przetwórców polegającą na przygotowaniu suchej mieszanki (tzw. dry-blend), wytłoczeniu, granulacji i prasowaniu. W pierwszym etapie PCW oraz stabilizator

termiczny ogrzewane są do temperatury 80 °C, co odpowiada temperaturze zeszklenia czystego PCW, a więc temperaturze, w której łańcuchy polimeru ulegają rozluźnieniu. W tej temperaturze dodawany jest plastyfikator, który dzięki zmniejszonym oddziaływaniom między łańcuchami polimeru łatwiej wnika do jego macierzy. W temperaturze 95 °C dodawano kredę pełniącą funkcję wypełniacza i osuszacza. Po 24 h sezonowania mieszanka była wyłaczana i granulowana, a część granulek prasowana w arkusze. W kolejnym etapie badań porównano właściwości tworzyw przygotowanych wyżej opisanymi metodami, aby ocenić czy na podstawie właściwości folii wylewanej z roztworu można oszacować właściwości tworzywa przygotowanego metodą klasyczną, stosowaną przez przetwórców.

Podstawowy skład tworzywa przygotowanego metodą wylewania folii zawiera wyłącznie PCW oraz plastyfikator, natomiast tworzywo przygotowane metodą klasyczną dodatkowo zawiera kredę oraz stabilizator termiczny. W związku z tym podjęto również próbę przygotowania folii wylewanej z roztworu z dodatkiem kredy i stabilizatora termicznego, a także suchej mieszanki bez dodatku wspomnianych składników. Folia wylewana z roztworu z dodatkiem kredy i stabilizatora termicznego ze względu na opadanie cząsteczek kredy na dno roztworu była niejednorodna: dolna powierzchnia była matowa ze względu na opadanie kredy, natomiast górna powierzchnia była błyszcząca.

5.1.1 Badanie odporności na migrację do n-heksanu

Migracja plastyfikatora do rozpuszczalników została szeroko opisana w literaturze, a najczęściej stosowanym do badań rozpuszczalnikiem jest heksan. Warunki, w jakich prowadzone są badania migracji są różne, jednakże zauważono możliwość wystąpienia następujących zjawisk:

- wzrostu masy próbki tworzywa na skutek dyfuzji stosunkowo niewielkich cząsteczek rozpuszczalnika do macierzy polimeru,
- spadku masy próbki tworzywa po ekstrakcji plastyfikatora ^{16,44,119,125}.

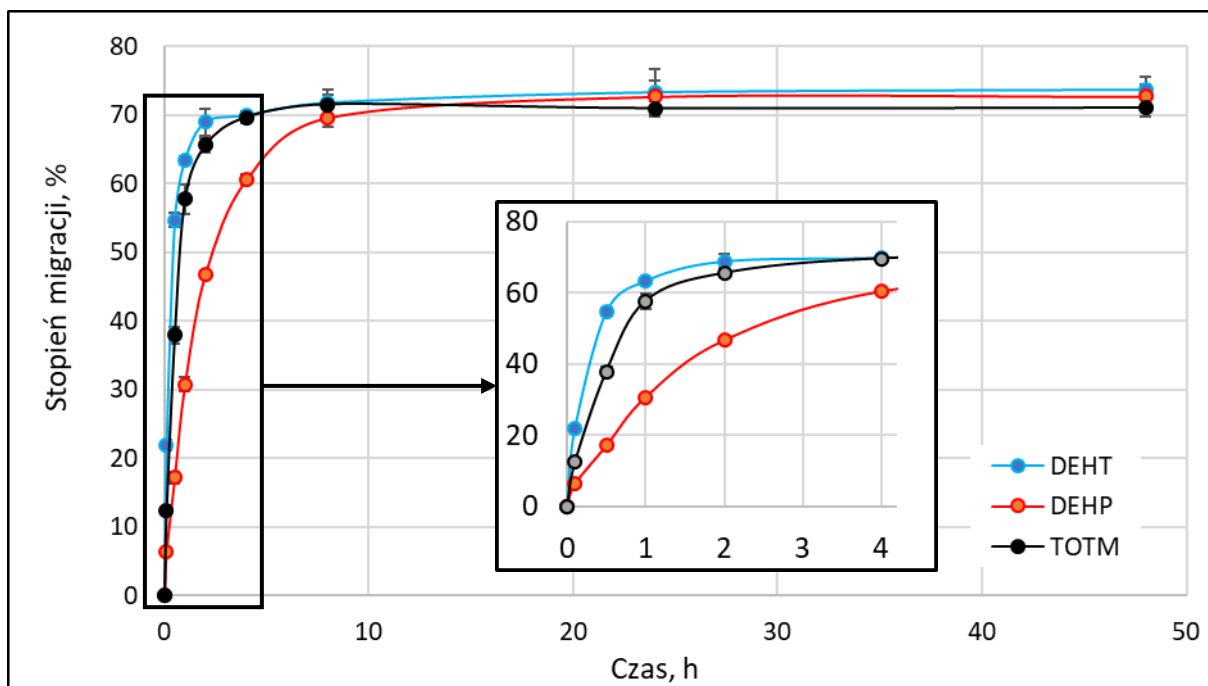
W tabeli 4 przedstawiono przykładowe warunki prowadzenia ekstrakcji heksanem wraz z uzyskanymi wynikami opisane w literaturze. Badania prowadzono w zakresie temperatur od 23 do 50 °C w czasie od 2 do 168 h, przy zawartości plastyfikatora w tworzywie na poziomie od 30 do 100 phr i grubości badanego tworzywa od 0,1 do 0,5 mm. Ze względu na duże różnice w warunkach prowadzenia badania uzyskano różne wyniki: od 21,6 do 93,9 % w przypadku DEHP oraz od 8,45 do 22 % w przypadku DOP.

Plastyfikator	Zawartość plastyfikatora, phr	Grubość filmu, mm	Temperatura, °C	Czas, h	Stopień migracji, %	Lit.
DEHP	60	0,4	50	168	77**,***	95
DOP	60	-	23	24 h	19**	16
DEHP	60	0,1	50	2 h	83**	17
DEHP	60	0,25	50	2 h	93,9***	88
DOP	60	0,1	50	2 h	22**	89
DEHP	60	0,2	50	2 h	36,0	90
DEHP	60	0,2	50	2 h	21,6	92
DOP	100	-	-*	2 h	14	44
DOP	30	0,5	30	24 h	8,45	126

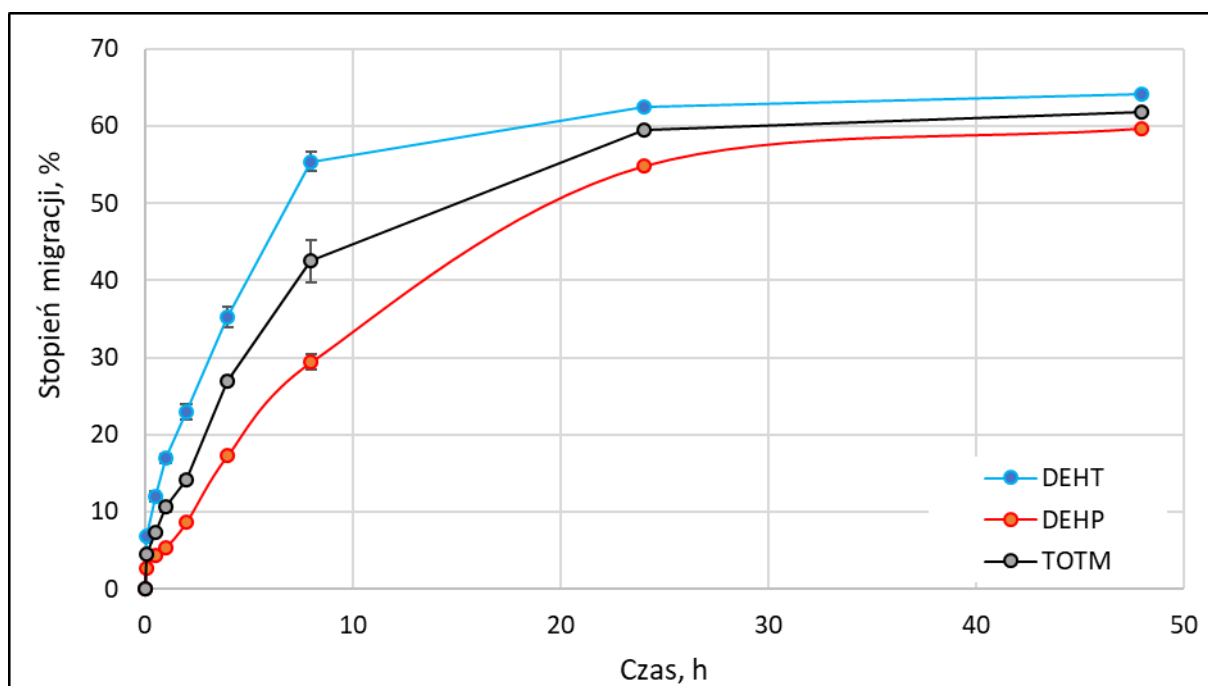
Tabela 4 Badania migracji plastyfikatora ftalanowego do n-heksanu opisane w literaturze.

mieszanina była podgrzewana, nie określono temperatury; ** wartość oszacowana na podstawie rysunku; * mieszanie, 100 obr./min*

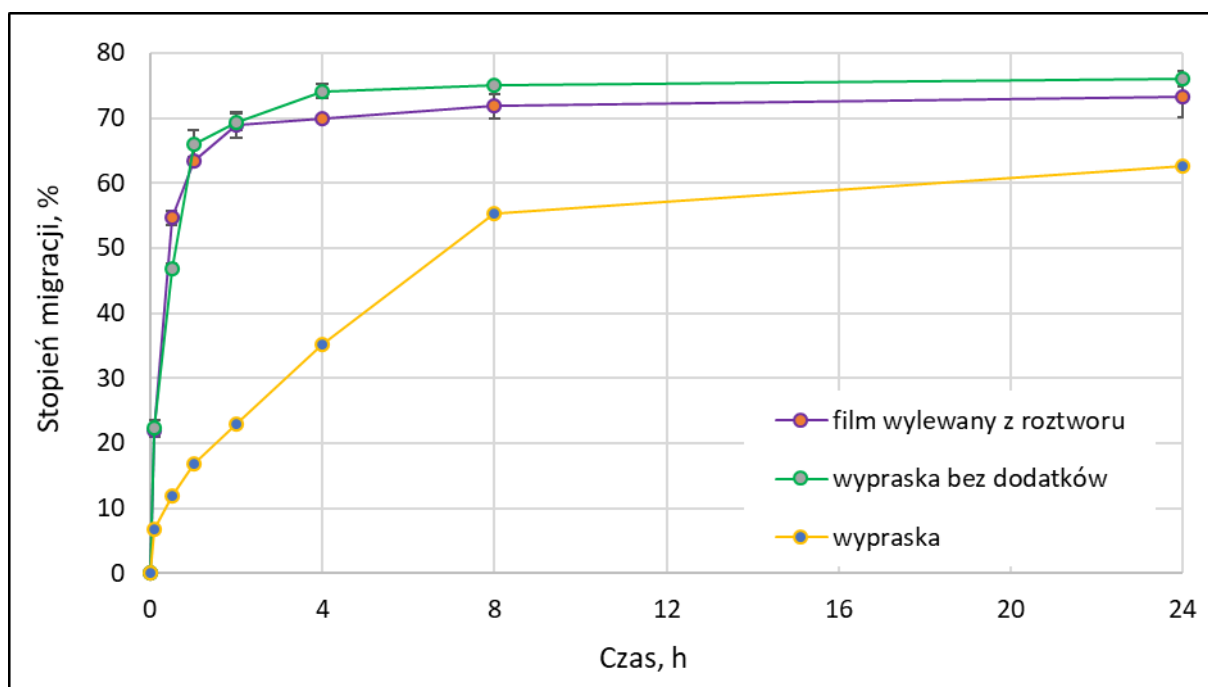
W badaniach opisanych w niniejszej pracy zastosowano stałe warunki temperatury, te same objętości rozpuszczalnika oraz te same czasy badania dla wszystkich próbek. Poniższe rysunki przedstawiają zależności stopnia migracji plastyfikatora od czasu dla próbek przygotowanych metodą wylewania filmów z roztworu (rysunek 9), dla próbek przygotowanych metodą klasyczną (rysunek 10) oraz porównawczy dla próbek z DEHT przygotowanych metodą wylewania filmów, metodą klasyczną oraz metodą klasyczną bez dodatku kredy i stabilizatora termicznego (rysunek 11).



Rysunek 9 Stożenie migracji plastyfikatorów DEHT, DEHP i TOTM z plastyfikowanych filmów PCW do n-heksanu w zależności od czasu prowadzenia procesu. W powiększeniu przedstawiono początkowy fragment wykresu, do 4 h prowadzenia procesu.



Rysunek 10 Stożenie migracji plastyfikatorów DEHT, DEHP i TOTM z wyprasek plastyfikowanego PCW do n-heksanu w zależności od czasu prowadzenia procesu.



Rysunek 11 Porównanie stopnia migracji DEHT do n-heksanu z tworzyw przygotowanych różnymi metodami i o różnym składzie.

Procentowy ubytek plastyfikatora z każdej z przygotowanych folii jest większy niż z tworzywa przygotowanego metodą klasyczną. Proces wymywania plastyfikatora z tworzywa przygotowanego metodą wylewania z roztworu jest znacznie szybszy, a stan równowagi układ uzyskuje po około 8 godzinach. Tworzywa wytłoczone i wyprasowane uzyskały ten stan po około dwóch dniach ługowania. Stopień migracji każdego z badanych plastyfikatorów z filmu wylewanego z roztworu wynosi około 70 % po 8 godzinach badania. W tym samym czasie z próbki klasycznego tworzywa uwolniło się od około 30 % (dla DEHP) do 55 % (dla DEHT). Jednym z powodów tych rozbieżności jest różnica w grubości próbek. Migracja z grubszej próbki zachodzi wolniej niż w przypadku cieńszej folii, ze względu na dłuższą drogę, jaką musi przebyć plastyfikator z wnętrza badanego materiału na jego powierzchnię. Ponadto wypraski charakteryzują się większą gęstością, co również może ograniczać migrację plastyfikatora na zewnątrz tworzywa. Z badań jednoznacznie wynika, że na podstawie wyników badań stopnia migracji plastyfikatora do n-heksanu z próbek tworzywa plastyfikowanego metodą wylewania folii z roztworu nie można szacować odporności na migrację z wyprasek produkowanych z tworzywa plastyfikowanego metodą klasyczną, gdyż prowadzi to do zawyżonych wyników stopnia migracji plastyfikatora do n-heksanu. Niemniej jednak, niezależnie od metody plastyfikacji i przygotowania tworzywa, wzajemne relacje pomiędzy próbkami plastyfikowanymi poszczególnymi plastyfikatorami są zachowane, dzięki czemu na podstawie wyników uzyskanych dla folii wylewanych

z roztworu można wnioskować, który z plastyfikatorów migruje w większym stopniu. Zarówno dla próbek w postaci filmu wylewanego z roztworu oraz wyprasek otrzymanych metodą klasyczną najwyższy stopień migracji do n-heksanu wykazywał DEHT (rysunek 9 i rysunek 10). Na podstawie badania można więc wnioskować, że przygotowanie folii wylewanej z roztworu z użyciem nowego związku jako plastyfikatora, którego trwałość w macierzy polimeru jest nieznana, pozwoli na oszacowanie jego podatności na migrację w tworzywie przygotowanym metodą klasyczną. Przykładowo, jeśli tworzywo z nowym plastyfikatorem wykaże migrację do n-heksanu niższą niż DEHT, ale wyższą niż DEHP, to ta zależność prawdopodobnie zostanie zachowana również w przypadku tworzywa przygotowanego metodą klasyczną.

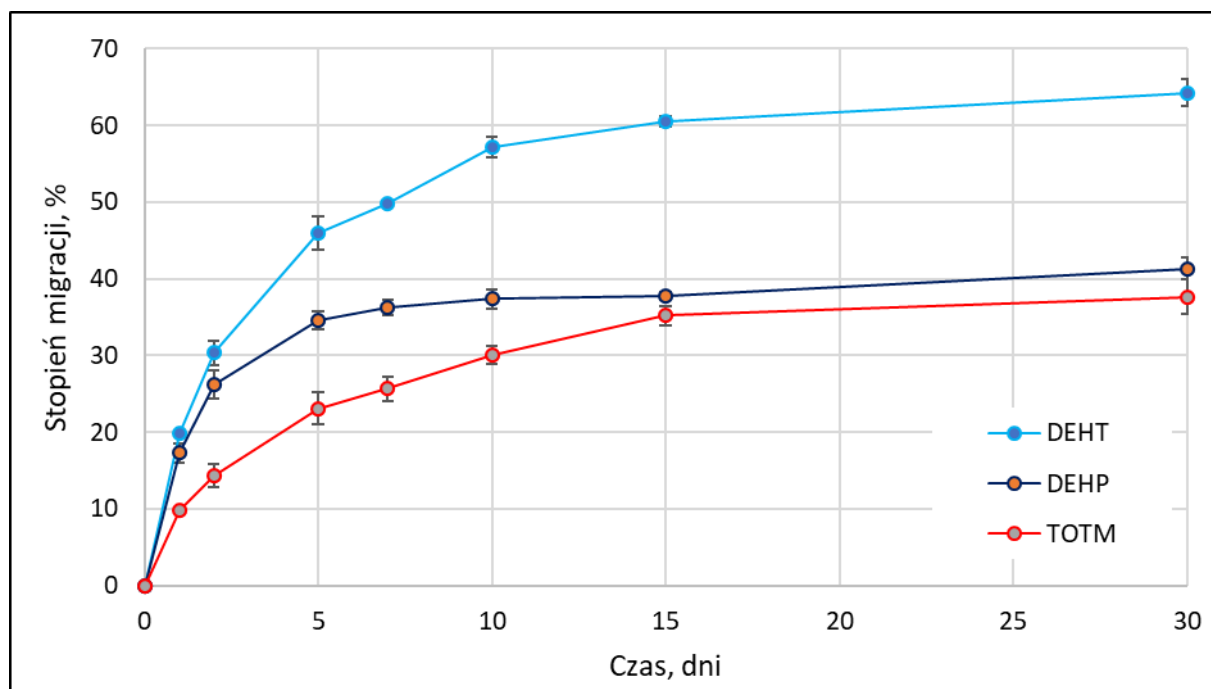
Badania stopnia migracji do n-heksanu przeprowadzono również dla tworzywa z DEHT przygotowanego metodą klasyczną, ale bez dodatków (kredy i stabilizatora termicznego). Na wykresie (rysunek 11) porównano stopień migracji plastyfikatora z tego tworzywa z tworzywem przygotowanym metodą klasyczną (z dodatkiem kredy i stabilizatora termicznego) oraz z folią wylewaną z roztworu. Stopień migracji plastyfikatora z klasycznego tworzywa bez dodatków oraz z folii wylewanej z roztworu był podobny i znacząco wyższy od próbki tworzywa klasycznego z oboma dodatkami, co oznacza, że dodatek kredy do suchej mieszanki może ograniczać migrację z tworzywa, które tworzy złożoną strukturę z wszystkich składników ograniczając migrację plastyfikatora z układu.

5.1.2 Badanie odporności na migrację do LDPE

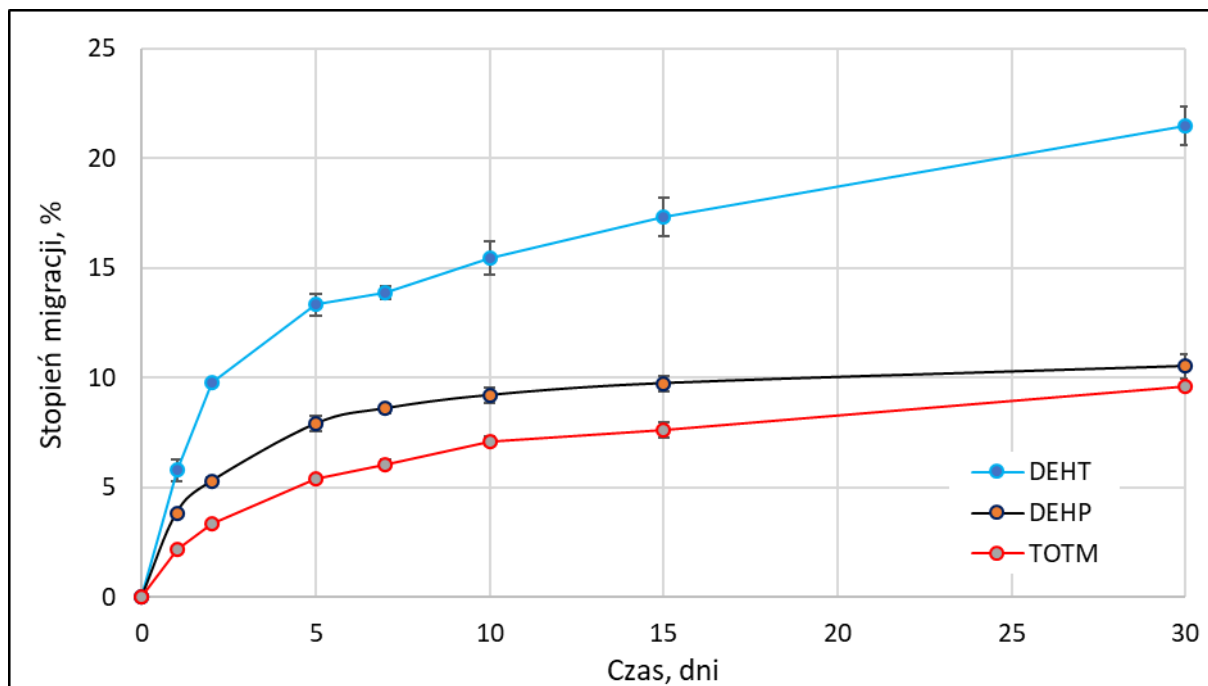
Migracja plastyfikatora z tworzywa do innego polimeru prowadzona w warunkach obciążenia próbki (eksudacja) jest istotna z punktu widzenia zastosowań takiego materiału do produkcji np. wykładzin, kabli i innych, gdzie występuje zwiększony nacisk na tworzywo. W opisanych w literaturze badaniach migracji do ciała stałego jako absorbentów używano m.in. akrylonitrylu-butadienu-styrenu ¹⁶, czystego PCW ⁹³, poli(tereftalanu etylenu) ⁹⁵, papieru filtracyjnego ^{26,127,128}, poli(metakrylanu metylu) ⁹⁴, a próby wykonywano pod obciążeniem ⁹⁴ lub bez ^{26,127,128}.

W niniejszej pracy badaną próbkę umieszczano pomiędzy dwoma krążkami z LDPE o grubości 1 mm i poddano naciskowi wywieranemu przez odważnik o masie 5 kg. Istotnym jest, by do tego rodzaju badań migracji dobrać odpowiedni materiał absorbujący, którego pojemność absorpcyjna względem plastyfikatora będzie wystarczająca. Jest to szczególnie

istotne w przypadku dłuższych czasów badania. W przypadku zbyt małej pojemności absorpcyjnej różnica ilości plastyfikatora pochłoniętej przez absorber będzie znacząco różna od ubytku masy badanej próbki. Ponadto może wystąpić zjawisko wypacania się plastyfikatora na powierzchnię zarówno badanego tworzywa jak i absorbentu. Wyniki badań migracji plastyfikatora pod obciążeniem do LDPE przedstawiono na rysunkach 12 i 13 .



Rysunek 12 Migracja plastyfikatorów DEHT, DEHP i TOTM z plastyfikowanych filmów PCW do LDPE w temp. 70 °C i pod obciążeniem 5 kg w zależności od czasu prowadzenia procesu.



Rysunek 13 Migracja plastyfikatorów DEHT, DEHP i TOTM z plastyfikowanych wyprasek PCW do LDPE w temp. 70 °C i pod obciążeniem 5 kg w zależności od czasu prowadzenia procesu.

Szybkość eksudacji jest największa na początku procesu, a zjawisko jest bardziej gwałtowne w przypadku migracji z filmów uzyskanych metodą wylewania z roztworu (rysunek 12). Spowodowane jest to głównie różnicą w grubości próbki oraz niższą gęstością ($1,27 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ względem $1,34 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$). Niższa gęstość powoduje rozluźnienie struktury i większą ilość wolnych przestrzeni, które ułatwiają migrację plastyfikatora. Niezależnie od sposobu przygotowania tworzywa, najwyższą migrację wykazuje materiał PCW plastyfikowany DEHT, a najniższą plastyfikowany TOTM. Tę samą zależność zauważono również podczas badania ługowania w n-heksanie.

Krażki tworzywa wytłaczanego podczas badania zmieniały kolor z beżowego na fioletowy, natomiast bezbarwne, transparentne krażki tworzywa przygotowanego metodą wylewania folii zmieniły barwę na fioletową (rysunek 14). Zmiana barwy spowodowana jest degradacją termiczną PCW, podczas której tworzą się wiązania niensycone (polieny).



Rysunek 14 Zmiana barwy krążków w czasie badania migracji do LDPE pod obciążeniem (eksudacji). A - wypraski, B - folie wylewane z roztworu.

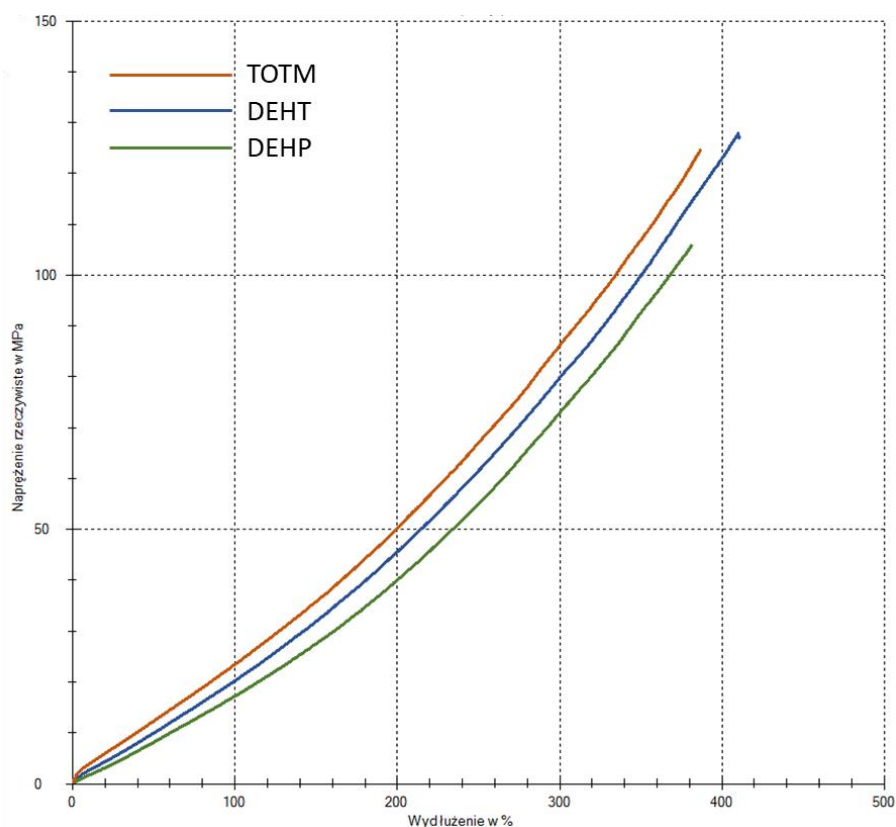
Badaniu migracji do ciała stałego pod ciśnieniem poddano również materiał przygotowany metodą klasyczną, ale bez dodatkowych wypełniaczy i stabilizatorów, m.in. kredy. W przeciwieństwie do ługowania n-heksanem, gdzie stopień migracji z tworzywa przygotowanego metodą wylewania folii i tworzywa wytłaczanego bez dodatków były na podobnym poziomie, badanie migracji do LDPE wykazało różnice. Po 7 dniach stopień migracji osiągnął 34,70 %, co jest wartością znacznie wyższą niż w przypadku klasycznie przygotowanego materiału zawierającego wypełniacze, jednak niższą niż stopień migracji z materiału przygotowanego metodą wylewania folii (51,40 %).

Ponadto przeprowadzono również testowe badanie migracji plastyfikatora z folii wylewanej z roztworu zawierającego, analogicznie jak próbki plastyfikowane metodą klasyczną, wszystkie cztery składniki, tj. PCW, plastyfikator, kreda i stabilizator termiczny. Zgodnie z przypuszczeniem taka folia różniła się stopniem migracji z tworzywa z górnej i dolnej powierzchni badanej próbki. Krążki LDPE, które przylegały do części dolnej zaabsorbowały znacząco mniejszą ilość plastyfikatora niż krążki przylegające do górnej powierzchni. Wyjaśnieniem tego zjawiska może być stwierdzone zjawisko sedymentacji ciężkiego wypełniacza – kredy w czasie preparatyki tych próbek.

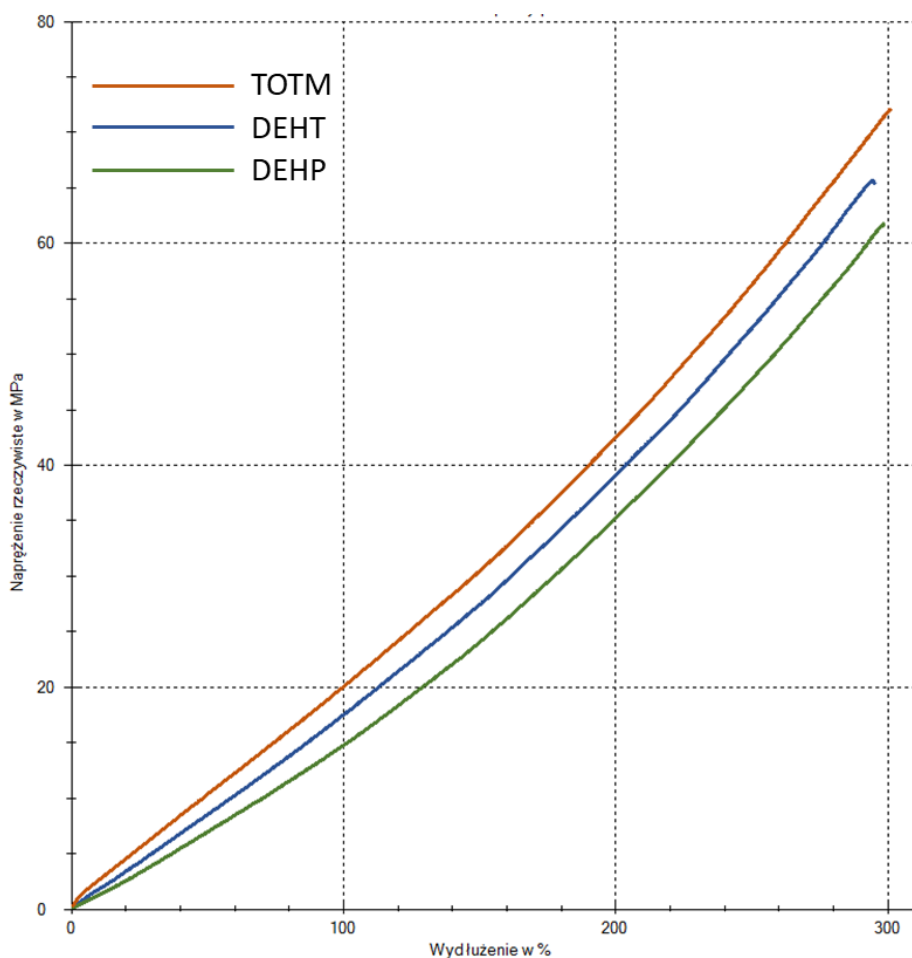
5.1.3 Badania właściwości wytrzymałościowych

Jednym z głównych zadań plastyfikatora jest polepszenie elastyczności i miękkości materiału. Parametrami pozwalającymi określić te cechy są właściwości mechaniczne materiału, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz moduł

Younga wyznaczone podczas badania rozciągania próbki. Na rysunkach 15-16 pokazano przebieg wybranych krzywych zależności siły od wydłużenia. Stosunek wytrzymałości na rozciąganie do wydłużenia określany jest jako moduł Younga. Im niższa jego wartość, tym proces plastyfikacji jest efektywniejszy ^{77,111}. Rysunki 15 i 16 przedstawiają krzywe zależności naprężenia od wydłużenia badanych materiałów przygotowanych metodą wylewania folii (rysunek 15) oraz metodą klasyczną (rysunek 16).

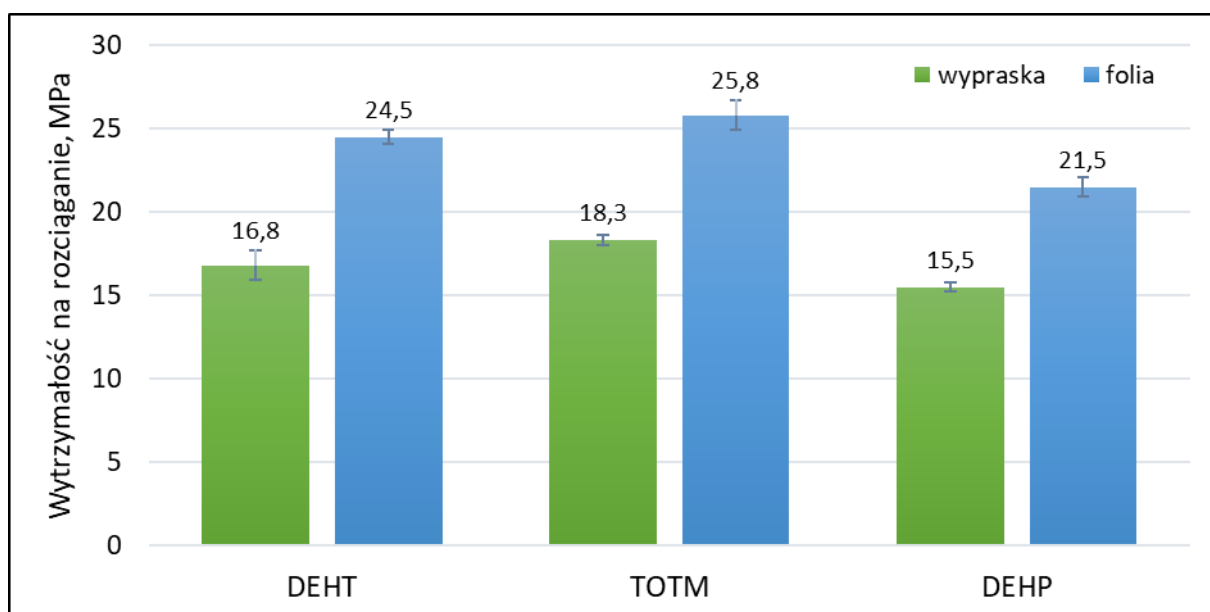


Rysunek 15 Wykres zależności naprężenia od wydłużenia materiałów przygotowanych metodą wylewania folii.

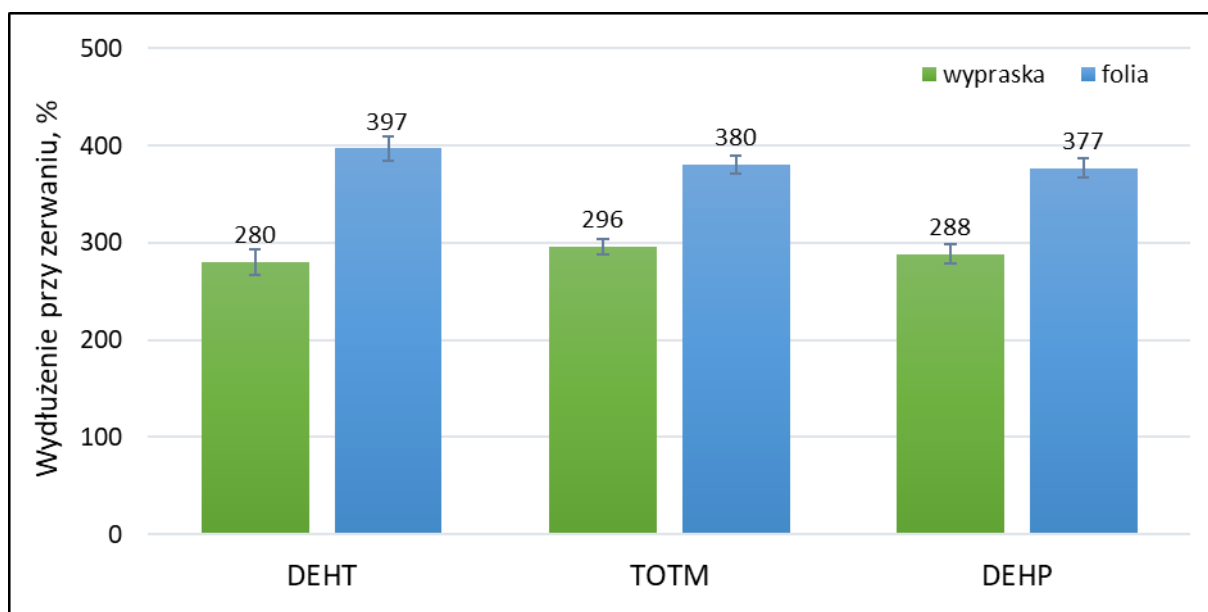


Rysunek 16 Wykres zależności naprężenia od wydłużenia materiałów przygotowanych metodą klasyczną.

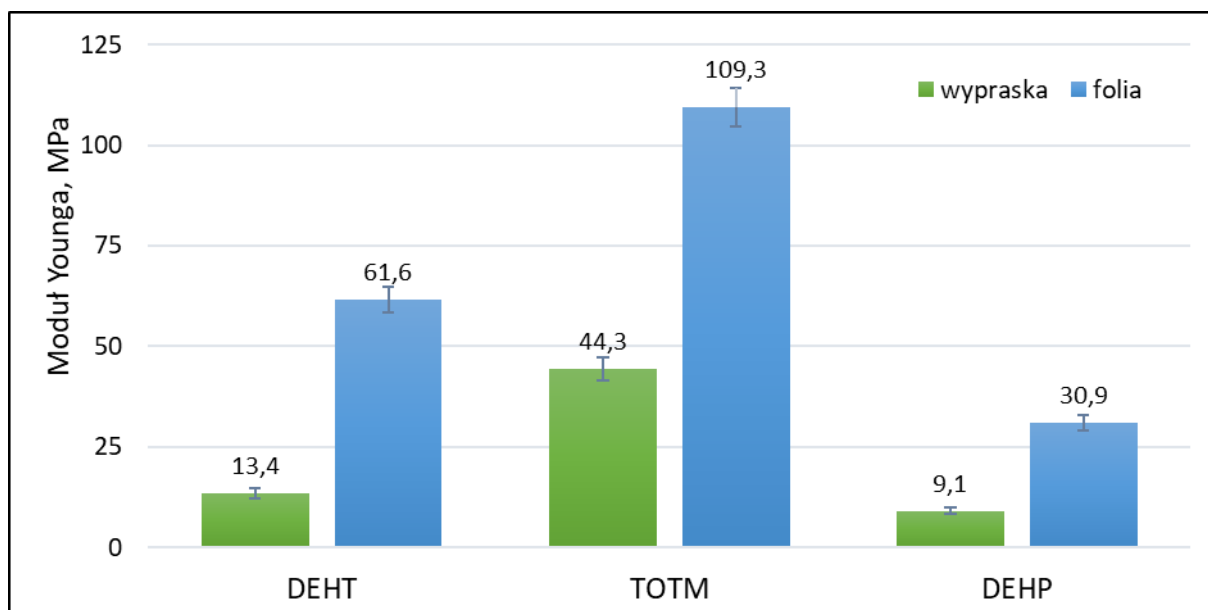
Na rysunkach 17-19 przedstawiono porównanie wyżej wymienionych parametrów wytrzymałościowych dla próbek plastyfikowanego PCW przygotowanych dwoma porównywanymi metodami.



Rysunek 17 Wytrzymałość na rozciąganie kształtek przygotowanych dwoma metodami: metodą klasyczną i metodą wylewania folii z roztworu.



Rysunek 18 Wydłużenie przy zerwaniu kształtek przygotowanych dwoma metodami metodą klasyczną i metodą wylewania folii z roztworu.



Rysunek 19 Moduł Younga kształtek przygotowanych dwoma metodami metodą klasyczną i metodą wylewania folii z roztworu.

W przypadku tworzyw przygotowanych metodą wylewania z roztworu otrzymano wyższe wartości dla wszystkich trzech badanych parametrów. Różnice wytrzymałości na rozciąganie wyniosły 7,7 (+45,8 %); 7,5 (+41,0 %) oraz 6,1 (+39,4 %) MPa odpowiednio dla tworzyw z DEHT, TOTM i DEHP. Wartości wydłużenia przy zerwaniu są od 84 do 114 punktów procentowych wyższe w przypadku próbek przygotowanych metodą wylewania z roztworu, natomiast wartości modułu Younga są od 2,5 do 4,5 razy wyższe. Najwyższe

różnice wyznaczonych parametrów wytrzymałościowych uzyskano w przypadku PCW plastyfikowanego DEHT. Stosunkowo wysoka wartość wydłużenia przy zerwaniu w porównaniu do materiału przygotowanego metodą klasyczną sugeruje, że usunięcie pozostałości THF-u z materiału zawierającego ten plastyfikator było trudniejsze niż w przypadku pozostałych plastyfikatorów⁴⁴. Można jednak zauważyć, że wzajemny układ krzywych na wykresach z prób wytrzymałości na rozciąganie dla poszczególnych plastyfikatorów jest zachowany niezależnie od metody przygotowania plastyfikowanego tworzywa, co potwierdza, że na podstawie badań wytrzymałościowych folii wylewanych z roztworu można wnioskować o względnej wartości tego parametru w porównaniu do tworzywa plastyfikowanego metodą klasyczną.

5.1.4 Badanie stabilności termicznej

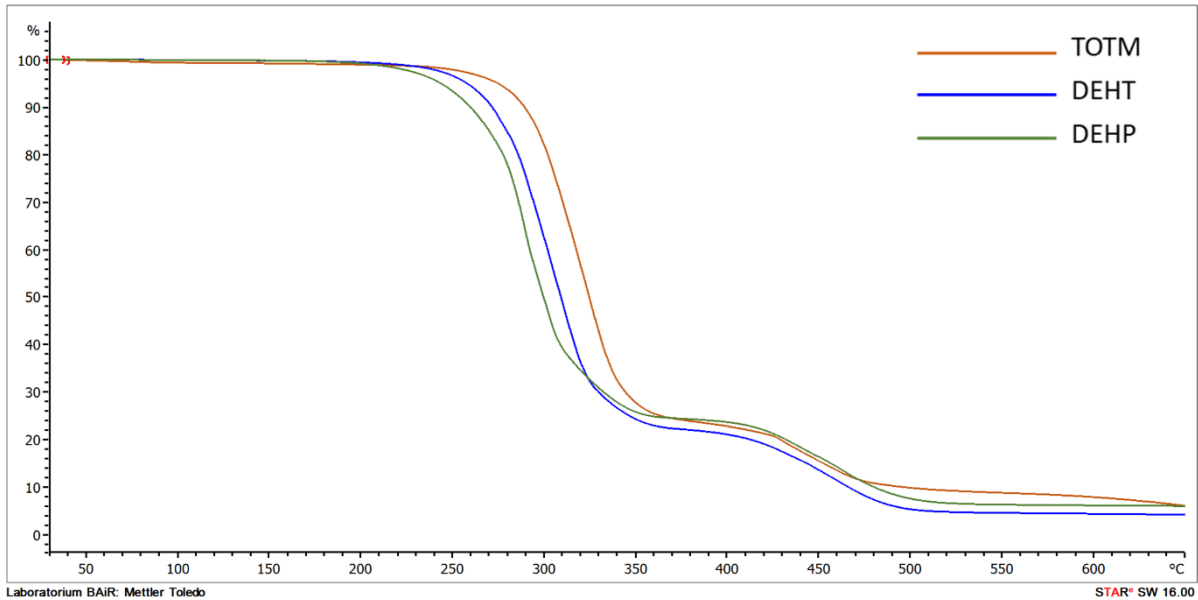
Istotnym parametrem podczas badań aplikacyjnych nowych plastyfikatorów jest stabilność termiczna tworzywa. W niniejszej pracy do badań wykorzystano metodę analizy termogravimetrycznej. Stabilność termiczna określa ubytek masy próbki tworzywa w funkcji temperatury. W przypadku badań tworzyw z PCW zwykle obserwuje się trzy etapy degradacji:

- I. Odchlorowodorowanie PCW i formowanie polienów (zwykle najwyższy ubytek masy),
- II. Formowanie związków aromatycznych poprzez cyklizację skoniungowanych polienów,
- III. Rozkład i degradację powodujące powstanie niższych związków organicznych^{107,129}.

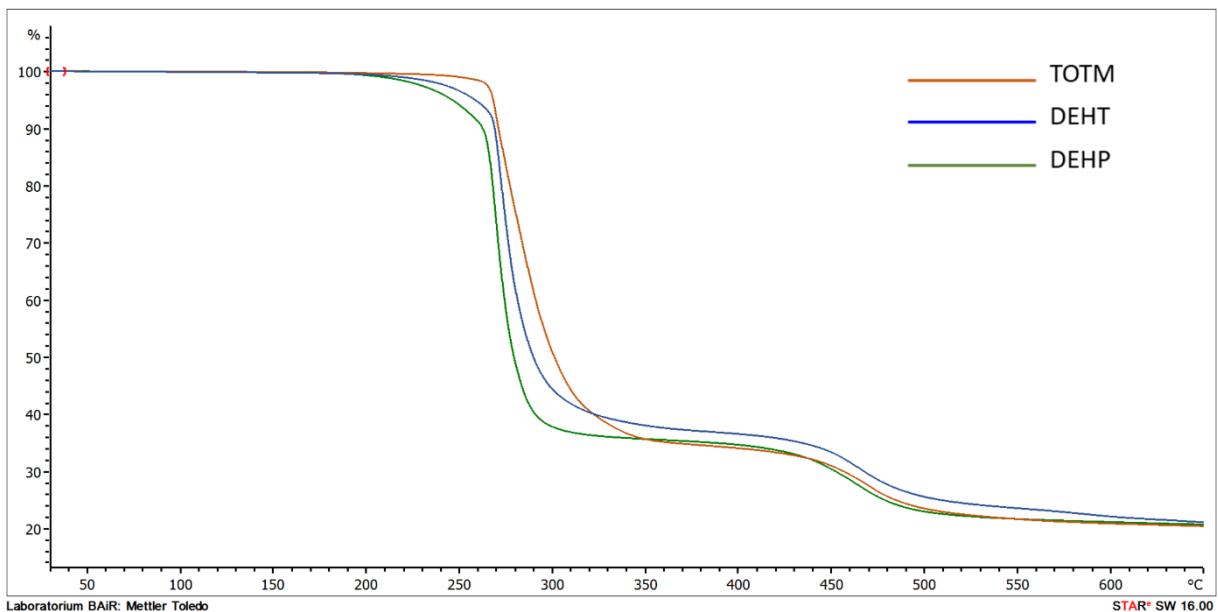
Uwalnianie cząsteczek HCl stwarza wiele problemów podczas użytkowania produktów z PCW takich jak zmiana barwy tworzywa oraz pogorszenie właściwości mechanicznych⁸⁸.

Na stabilność termiczną plastyfikowanego PCW wpływa wiele czynników. Obecność w strukturze plastyfikatora wiązań estrowych, pierścieni benzenowych oraz epoksydowych zapewnia lepszą stabilność termiczną tworzywa, głównie ze względu na zdolność do wiązania uwolnionych cząsteczek HCl. Poliistry o stosunkowo wysokiej masie cząsteczkowej również korzystnie wpływają na stabilność termiczną tworzywa opóźniając uwalnianie cząsteczek HCl^{116,130}.

Na rysunkach 20 i 21 przedstawiono wykresy zależności ubytku masy od temperatury badanych próbek tworzyw plastyfikowanych DEHT, TOTM i DEHP otrzymanych dwoma metodami: metodą wylewania folii z roztworu (rysunek 20) i metodą klasyczną (rysunek 21).



Rysunek 20 Wykres zależności ubytku masy od czasu i temperatury próbek tworzyw z DEHT, TOTM i DEHP przygotowanych metodą wylewania folii z roztworu.



Rysunek 21 Wykres zależności ubytku masy od czasu i temperatury próbek tworzyw z DEHT, TOTM i DEHP przygotowanych metodą klasyczną.

Powyższe termogramy pokazują, że, podobnie jak w przypadku innych badanych wcześniej właściwości tworzyw, niezależnie od zastosowanej metody plastyfikacji PCW wzajemne stosunki między badanymi plastyfikatorami są zachowane w początkowym etapie procesu degradacji termicznej.

Wyniki badań metodą termogravimetryczną zestawiono w tabeli 5. W początkowym etapie rozkładu tworzywa zachowują się podobnie. Najniższą temperaturę punktu charakterystycznego onset 1 zarejestrowano w przypadku tworzyw z DEHP, choć różnice, szczególnie w przypadku wyprasek, nie są duże i wynoszą kilka stopni. Tworzywa TOTM przygotowane różnymi metodami wykazały najlepszą stabilność termiczną (najwyższy punkt onset 1 oraz najwyższe wartości temperatury przy których nastąpił określony ubytek masy). Szybkość utraty masy granulek jest w większości przypadków większa, a odpowiednie progi utraty masy osiągane są wcześniej niż w przypadku próbek wylewanych z roztworu. Obecność dodatków w postaci kredy i stabilizatora termicznego wpłynęła na końcową wartość ubytku masy, która wyniosła 95 % i 75 % odpowiednio dla tworzywa przygotowanego metodą wylewania folii i metodą klasyczną stosowaną w przetwórstwie PCW.

Ubytek masy, %	Temperatura, w której nastąpił określony ubytek masy próbki, °C					
	DEHP		TOTM		DEHT	
	film	wypraska	film	wypraska	film	wypraska
Onset 1	268,7	261,1	290,1	265,7	273,4	266,6
Onset 2	427,2	435,3	422,4	444,6	421,9	445,7
5	243,4	246,0	274,6	267,9	257,7	258,2
10	259,6	262,4	289,1	270,9	271,5	268,7
25	282,4	269,2	306,1	280,2	290,2	274,2
50	299,5	279,1	324,4	300,8	309,0	289,5
75	355,4	477,8	362,0	483,7	345,8	506,8

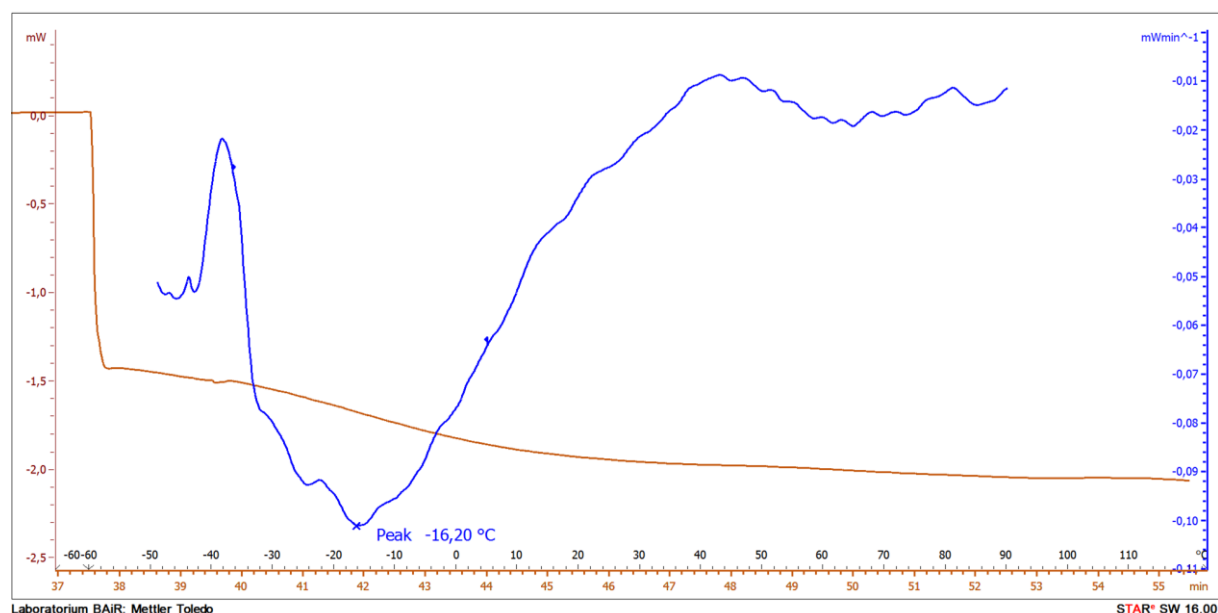
Tabela 5 Zestawienie wyników badań termogravimetrycznych tworzyw przygotowanych dwoma metodami i z różnymi plastyfikatorami (DEHT, TOTM, DEHP). Badania prowadzono w zakresie temperatur od 30 do 650 °C z szybkością grzania 10 K/min przy przepływie azotu 50 ml/min.

5.1.5 Badanie temperatury zeszklenia

Spadek temperatury poniżej pewnego poziomu powoduje ograniczenie ruchów łańcuchów polimeru, a energia układu jest niewystarczająca do rotacji sąsiadujących atomów. Wartość temperatury, w której zanika możliwość rotacji cząsteczek, a materiał polimeryczny staje się twardy i kruchy, nazywana jest temperaturą zeszklenia polimeru. Czysty polimer PCW wykazuje stosunkowo wysoką wartość temperatury zeszklenia (ok. 80 °C), ze względu na obecność w łańcuchu polimeru atomów chloru, stosunkowo dużych podstawników

o silnym charakterze elektroujemnym, które ograniczają ruchomość łańcuchów. Ogrzanie PCW do temperatury powyżej T_g oraz działanie sił mechanicznych w procesie plastyfikacji powodują osłabienie interakcji łańcuch-łańcuch, co umożliwia cząsteczkom plastyfikatora wniknięcie pomiędzy łańcuchy podczas przygotowania suchej mieszanki i intensyfikację procesu uplastyczniania^{131,132}.

Badanie temperatury zeszklenia przeprowadzono metodą DSC, a celem uzyskania dokładniejszych i porównywalnych wyników, wartość tę wyznaczono jako ekstremum z pochodnej otrzymanej krzywej. Przykładowy termogram obejmujący drugi cykl ogrzewania próbki w zakresie -60 do 120 °C wraz z pierwszą pochodną (kolor niebieski) przedstawiono na rysunku 22. Jako wynik podano średnią wartość z co najmniej pięciu pomiarów. Wyniki zestawiono w tabeli 6.



Rysunek 22 Termogram DSC próbki PCW plastyfikowanego DEHT przygotowanego metodą klasyczną

Plastyfikator	Temperatura zeszklenia, T_g °C	
	film	granulka
DEHT	$-14,4 \pm 1,2$	$-16,7 \pm 0,3$
TOTM	$-8,1 \pm 1,1$	$-10,4 \pm 0,3$
DEHP	$-9,5 \pm 1,0$	$-11,6 \pm 0,4$
DEHT*	-	$-8,6 \pm 0,5$

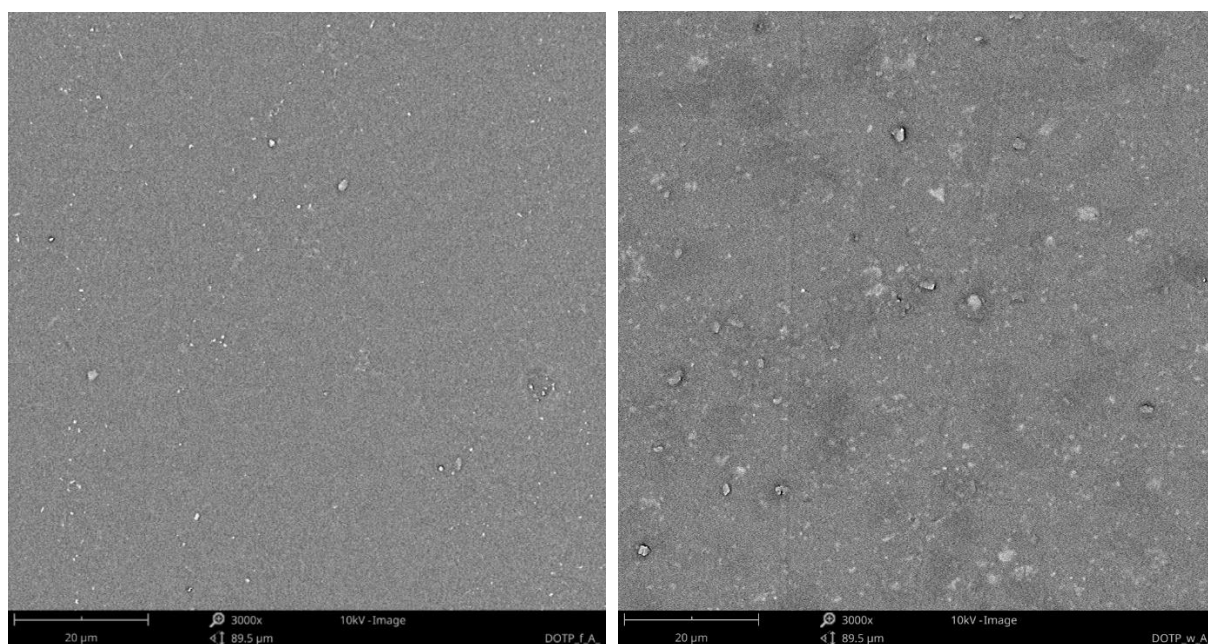
Tabela 6 Temperatura zeszklenia tworzyw przygotowanych różnymi metodami plastyfikowanymi DEHT, TOTM i DEHP, * tworzywo bez dodatku kredy i stabilizatora termicznego.

Skaningowa kalorymetria różnicowa jest metodą stosowaną do oszacowania mieszalności plastyfikatora z PCW. Obserwacja tylko jednej wartości temperatury zeszklenia na termogramie DSC jest kryterium oceny kompatybilności plastyfikatora z polimerem¹³³. W badaniach stosuje się zwykle dwa cykle grzania. Podczas pierwszego cyklu usuwane są pozostałości rozpuszczalnika, a także usuwana jest tzw. historia termiczna polimeru. T_g wyznaczana jest najczęściej z drugiego lub trzeciego cyklu grzania. Im niższa temperatura zeszklenia plastyfikowanego tworzywa, tym większa efektywność procesu plastyfikacji. Ponadto zbadanie T_g umożliwia dostosowanie aplikacji tworzywa, szczególnie w przypadku projektowania materiałów o wysokiej mrozoodporności. W danych literaturowych dotyczących badań nad nowymi plastyfikatorami, zwykle przedstawiane jest porównanie do tworzywa z DEHP, które w wielu przypadkach wykazuje niższą T_g od tworzywa badanego. Obecność jednej temperatury zeszklenia jest dowodem dobrej mieszalności polimeru z plastyfikatorem^{17,21,88,93}.

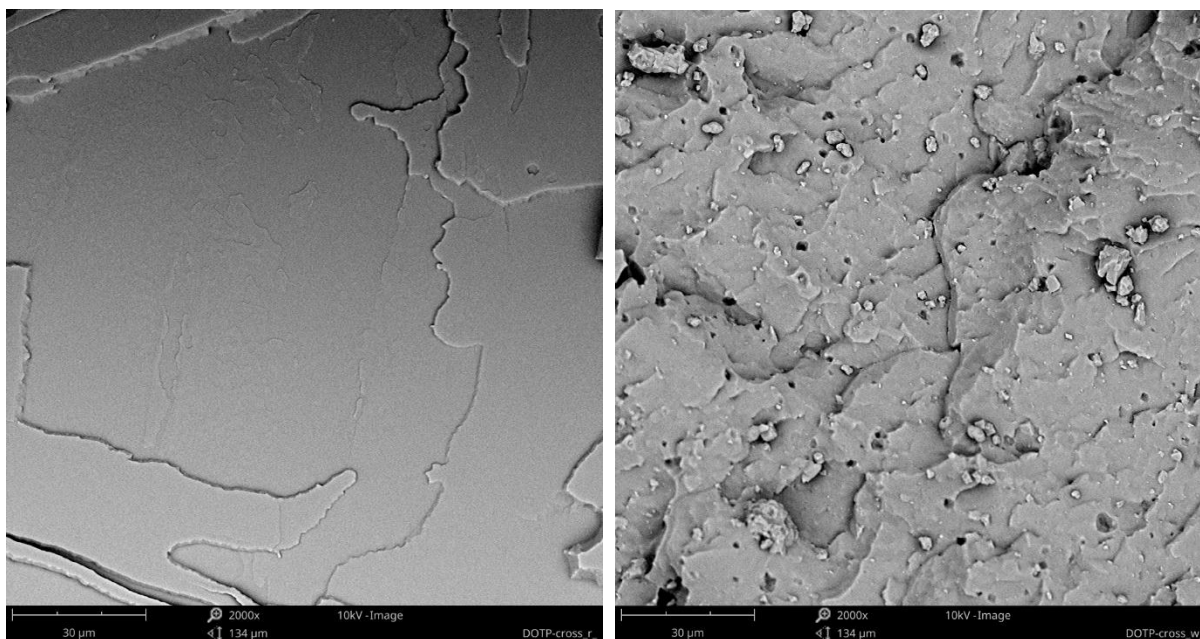
W przypadku wszystkich badanych tworzyw z trzema różnymi plastyfikatorami wartości T_g tworzyw przygotowanych metodą klasyczną stosowaną przez przetwórców PCW są niższe niż filmów otrzymanych metodą wylewania z roztworu, a różnica wynosi około 2 stopnie. Wyniki wskazują, że przygotowanie tworzywa metodą klasyczną zapewnia lepszą plastyfikację. O wartości T_g tworzywa uzyskanego przez mieszanie i wytlaczanie nie można jednak wnioskować na podstawie danych uzyskanych z folii wylewanych z roztworu. Mimo tego, tak jak w przypadku pozostałych badań, właściwości tworzyw przygotowanych dwoma różnymi metodami, na podstawie T_g filmów uzyskanych z wylewania roztworów można oszacować wartość T_g badanego tworzywa względem tworzyw z innymi, znanymi plastyfikatorami. Przykładowo, tworzywo z DEHT niezależnie od metody przygotowania wykazało najniższą temperaturę zeszklenia spośród trzech badanych plastyfikatorów. Próbkę tworzywa wytłoczoną bez dodatków w postaci kredy i stabilizatora termicznego wykazały znacznie wyższą temperaturę zeszklenia od pozostałych próbek. Wpływ na to mogła mieć degradacja termiczna, która zaszła już na etapie wytłaczania. Potwierdza to fakt, że tworzywo bez dodatków po wytłoczeniu miało kolor różowo-fioletowy, zbliżony do krążków tworzywa po badaniu migracji do LDPE, które narażone były na działanie podwyższonej temperatury (70 °C) podczas badania.

5.1.6. Morfologia powierzchni i przełomów

W celu porównania struktury materiałów przygotowanych dwoma metodami przeprowadzono obserwację tych materiałów pod mikroskopem SEM. Uzyskane zdjęcia przedstawiono na rysunku 23 (powierzchnia) oraz na rysunku 24 (przekrój). Obserwacja powierzchni pozwala stwierdzić, że bardziej jednorodnym materiałem jest folia wylewana z roztworu. Jej powierzchnia jest gładka ($S_a = 1,17 \mu\text{m}$). W przypadku wypraski na powierzchni występują liczniejsze grudki ($S_a = 1,41 \mu\text{m}$). Obserwowany wzrost chropowatości prawdopodobnie odzwierciedla morfologię matrycy używanej w procesie przygotowania wyprasek. Przekrój poprzeczny badanych materiałów również różni się w zależności od zastosowanej metody plastyfikacji: folie wylwane z roztworu są gładkie, natomiast tworzywo przygotowane metodą klasyczną zawiera liczne wtrącenia. Należy zaznaczyć, że próbki plastyfikowane metodą klasyczną zawierają wypełniacze w postaci kredy i stabilizatora termicznego. Analiza elementarna in situ metodą EDS pozwoliła potwierdzić, że widoczne na zdjęciu wtrącenia pochodzą od wymienionych wcześniej wypełniaczy.



Rysunek 23 Powierzchnia tworzyw badana pod mikroskopem SEM (3000x): A – PCW plastyfikowany DEHT, folia wylewana z roztworu; B – PCW plastyfikowany DEHT, tworzywo przygotowane metodą klasyczną



Rysunek 24 Przekrój poprzeczny tworzyw badany pod mikroskopem SEM (2000x): A – PCW plastyfikowany DEHT, folia wylewana z roztworu; B – PCW plastyfikowany DEHT, tworzywo przygotowane metodą klasyczną

5.1.7 Podsumowanie

Porównano dwie metody przygotowania plastyfikowanego tworzywa PCW. Metoda wylewania folii jest często stosowana w laboratoriach badawczych, ze względu na brak konieczności zastosowania zaawansowanych sprzętów laboratoryjnych. Metoda ta jednak posiada pewne wady takie jak np. duże zużycie toksycznego rozpuszczalnika – THF-u, pozostałości rozpuszczalnika w tworzywie, a także brak możliwości przygotowania tworzyw z innymi dodatkami, np. z kredą. Metoda klasyczna obejmująca przygotowanie suchej mieszanki, wyłaczanie i granulację tworzywa wymaga odpowiedniego sprzętu, jak również większych ilości poszczególnych składników do przygotowania tworzywa. Wszystkie badane właściwości materiałów były różne w zależności od zastosowanej metody, jednak stosunki otrzymanych wartości dla poszczególnych plastyfikatorów były zachowane, niezależnie od użytej metody przygotowania tworzywa. Przeprowadzone badania wskazują, że metoda wylewania folii z roztworu może być stosowana jedynie do wstępnego oszacowania efektywności danego plastyfikatora. Substancje, które przejdą „ocenę wstępną”, muszą zostać poddane ponownej ocenie metodą klasyczną, bliższą warunkom przetwarzania przemysłowego

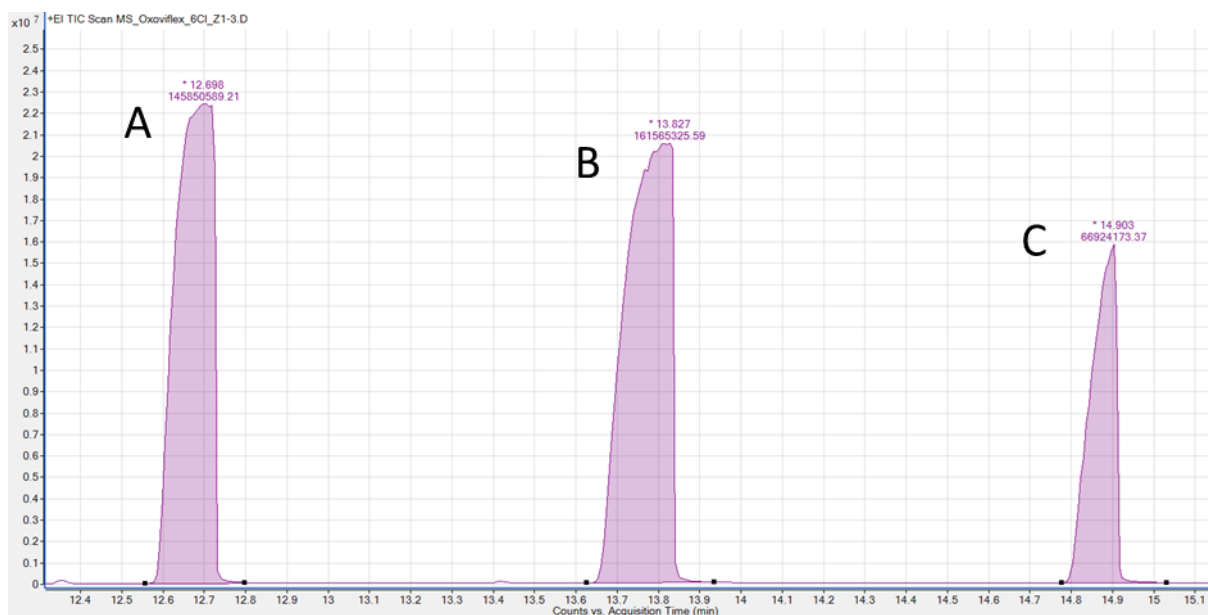
5.2 Nowe plastyfikatory z atomami chloru

5.2.1 Transestryfikacja chloroalkoholami

Wprowadzenie do cząsteczki plastyfikatora atomu chloru miało na celu zwiększenie kompatybilności i zintensyfikowanie oddziaływań między plastyfikatorem a łańcuchami polimeru, a co za tym idzie, zmniejszenie podatności na migrację estru z tworzywa. Podstawienie atomów halogenu do struktury plastyfikatora zostało opisane przez Yuan i Cheng¹¹⁵, którzy wbudowali do cząsteczki plastyfikatora łańcuch chloroparafiny, a otrzymany związek wykazywał zerową migrację z tworzywa w badaniu ługowania do n-heptanu.

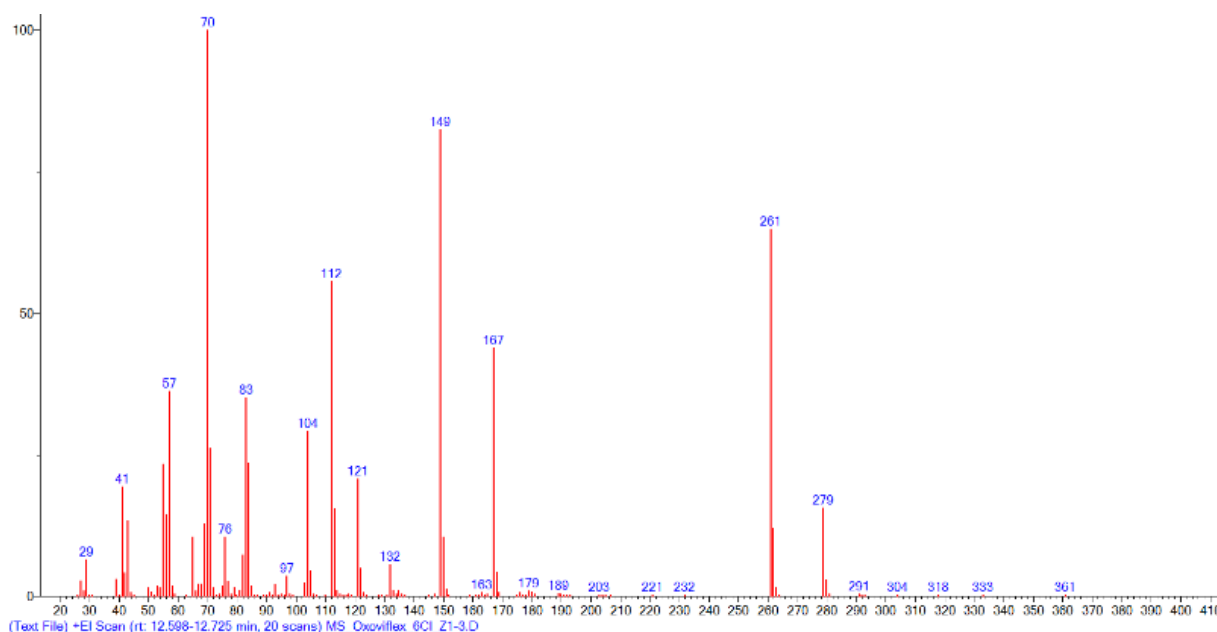
W niniejszej pracy do trzech plastyfikatorów produkowanych w ZAK S.A., tj. DEHT, TOTM oraz DBT oraz wycofanego już DEHP wprowadzono atomy chloru na drodze reakcji transestryfikacji z nierozgałęzionymi chloroalkoholami zawierającymi atomy chloru na przeciwległych końcach łańcucha w stosunku do pozycji grupy hydroksylowej: 6-chloroheksan-1-olem i 8-chlorooktan-1-olem. Reakcję transestryfikacji prowadzono w dwóch etapach. Pierwszy z nich prowadzony był w temperaturze 140 °C w czasie od 1,5 do 6 godzin. Po ustaleniu się stanu równowagi w układzie (szacowanego na podstawie braku znaczących zmian zawartości poszczególnych estrów w mieszaninie), w drugim etapie oddestylowano nieprzereagowane alkohole znajdujące się w mieszaninie stosując obniżone ciśnienie (0,002 bar) oraz podwyższoną temperaturę (160 albo 175 °C). Niższa temperatura wrzenia 2-etyloheksan-1-olu (185 °C) od stosowanych chloroalkoholi (np. temp. wrzenia 6-chloroheksan-1-olu wynosi 213 °C) pozwala na oddestylowanie nadmiaru powstającego w reakcji 2-etyloheksan-1-olu oraz przesunięcie równowagi reakcji w kierunku powstawania transestryfikowanych produktów. W związku z tym w mieszaninie poreakcyjnej zwiększa się udział procentowy mono-, di- oraz tripodstawionych (w przypadku reakcji z TOTM) estrów zawierających chloroalkohol.

Badanie metodą chromatografii gazowej z detektorem MS umożliwiło potwierdzenie struktury otrzymanych związków. Na rysunku 25 przedstawiono fragment widma GC DEHT modyfikowanego 6-chloroheksan-1-olem.



Rysunek 25 Fragment widma GC zawierający piki pochodzące od estrów znajdujących się w mieszaninie plastyfikującej otrzymanej w wyniku reakcji DEHT z 6-chloroheksanolem.

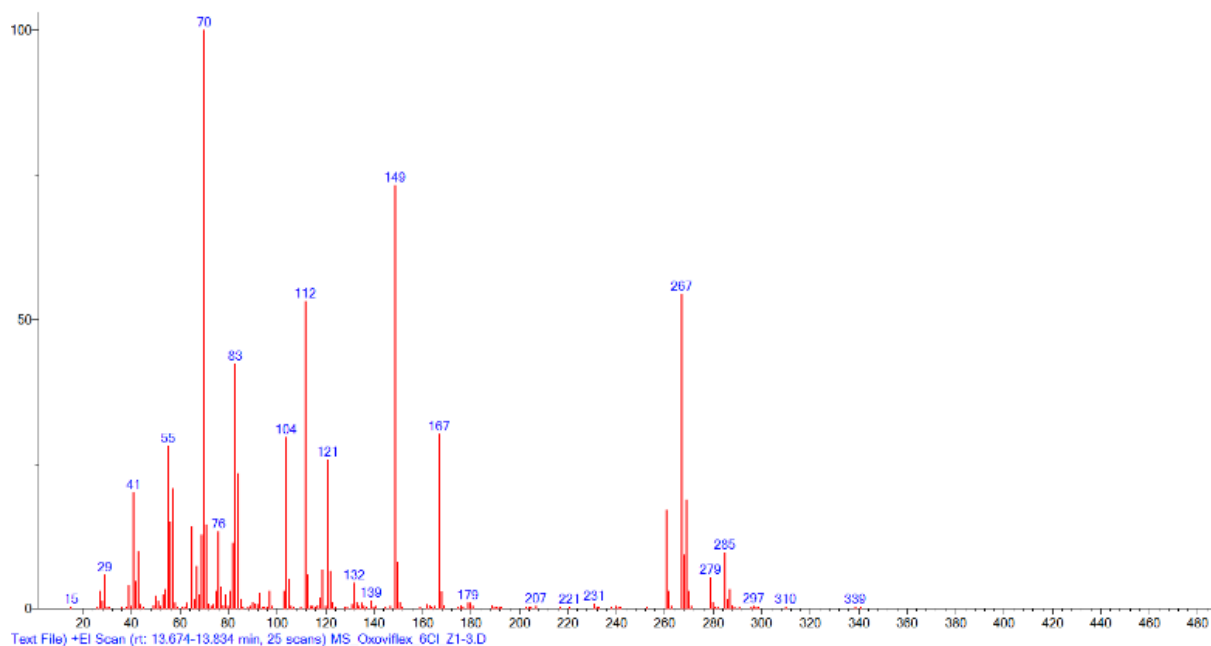
Widmo masowe związku z piku A (czas retencji: 12,69 min) przedstawiono na rysunku 26.



Rysunek 26 Widmo MS pochodzące od piku, który na chromatogramie na rysunku 25 oznaczono jako A.

Na podstawie porównania z widmami masowymi zawartymi w bazie NIST określono, że związkiem tym jest niezmodyfikowany substrat reakcji transestryfikacji - tereftalan bis(2-etyloheksylu) (zgodność dopasowania 92,3 %).

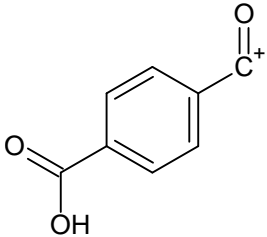
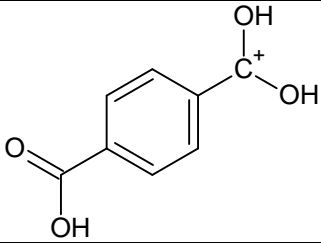
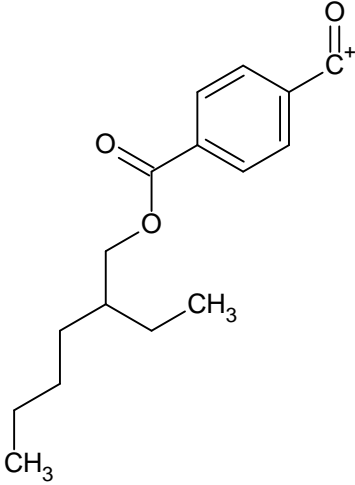
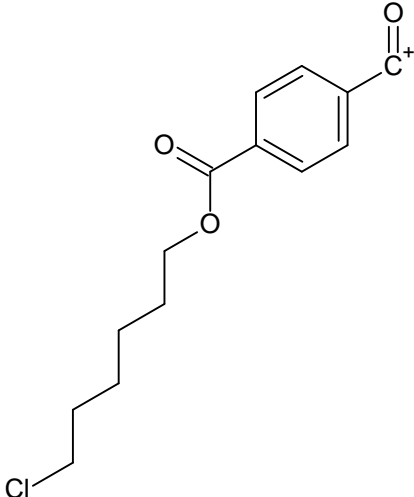
Widmo masowe związku oznaczonego na chromatogramie jako B (czas retencji: 13,82 min) przedstawiono na rysunku 27. Widmo to zostało przypisane tereftalanowi 1-(6-chloroheksylu)-4-(2-etyloheksylu).



Rysunek 27 Widmo MS pochodzące od pików, który na chromatogramie na rysunku 25 oznaczono jako B.

Na widmie na rysunku 27 widoczne są charakterystyczne piki o $m/z = 267$ oraz $m/z = 285$, których nie obserwowano na widmie masowym DEHT. Proponowane jony fragmentacyjne odpowiadające tym pikom przedstawiono w tabeli 1. Ponadto obecne są piki pochodzące od łańcucha alkilowego jonu 2-etyloheksylowego, m.in.: $m/z = 70$ oraz $m/z = 112$ oraz jon $m/z = 261$ pochodzący od fragmentu zawierającego podstawnik 2-etyloheksylowy (tabela 1). Ponadto zidentyfikowano piki $m/z = 149$ oraz $m/z = 167$ pochodzące od rdzenia aromatycznego estru. Charakterystyczne dla pików pochodzących od fragmentów zawierających atomy chloru (np. $m/z = 267$ i $m/z = 269$ – pik nieopisany na widmie) jest występowanie dwóch pików o intensywności 3 : 1 pochodzących od naturalnie występujących izotopów ^{35}C i ^{37}C . Obecność opisanych pików jest potwierdzeniem, że związek ten zawiera w swojej strukturze zarówno fragment pochodzący od alkoholu 2-etyloheksylowego jak również alkoholu 6-chlorohesylowego.

m/z	Proponowana struktura jonu fragmentacyjnego	Uwagi
70		Potwierdzenie obecności w strukturze związku grupy 2-etyloheksylowej
112		Potwierdzenie obecności w strukturze związku grupy 2-etyloheksylowej

149		Potwierdzenie obecności w rdzeniu pierścienia aromatycznego związku dwóch grup estrowych
167		Potwierdzenie obecności w rdzeniu pierścienia aromatycznego związku dwóch grup estrowych
261 (nieopisany na widmie)		Potwierdzenie obecności w strukturze związku grupy 2-etyloheksylowej
267 i 269		Potwierdzenie obecności w strukturze związku fragmentu pochodzącego od 6-chloroheksanolu

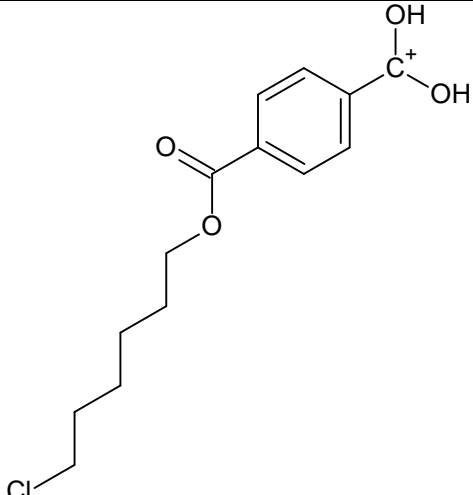
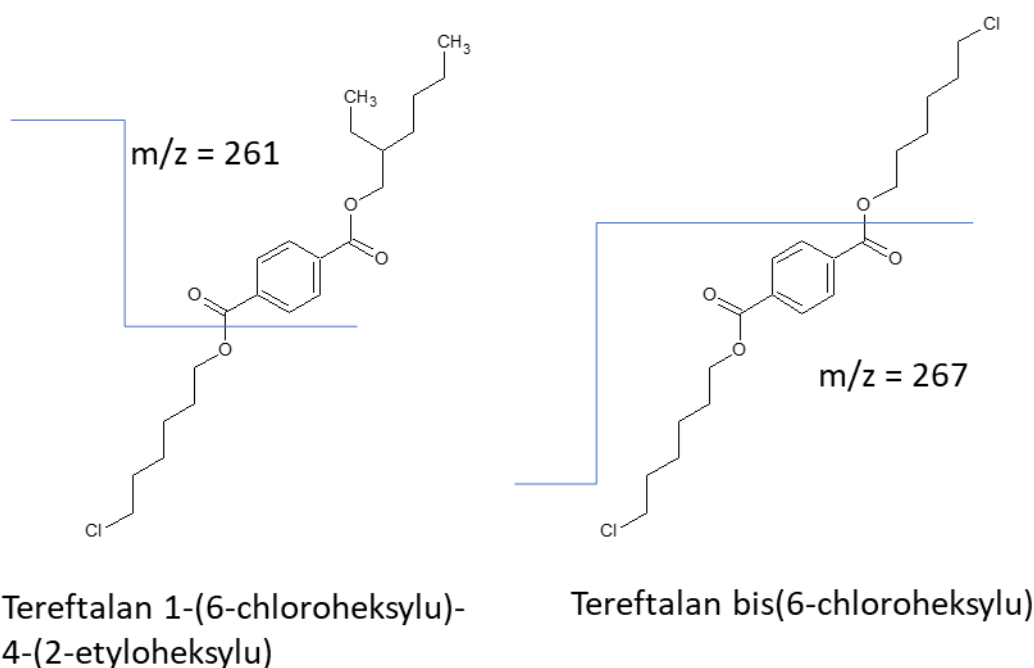
285		<p>Potwierdzenie obecności w strukturze związku fragmentu pochodzącego od 6-chloroheksanolu</p>
-----	---	---

Tabela 7 Proponowane struktury jonów fragmentacyjnych pochodzące od związków otrzymanych w reakcji transestryfikacji DEHT 6-chloroheksanolem i odpowiadające im wartości m/z .

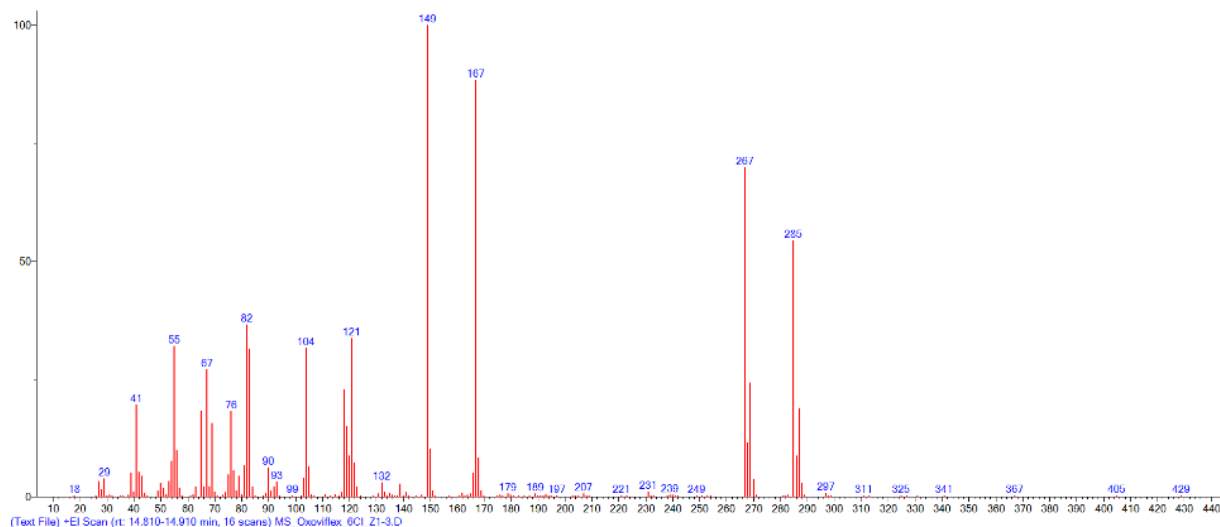
Powyższa analiza MS pozwala stwierdzić, że w próbce obecny był związek tereftalan 1-(6-chloroheksylu)-4-(2-etyloheksylu), którego strukturę przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28 Wzory strukturalne związków tereftalanu 1-(6-chloroheksylu)-4-(2-etyloheksylu) oraz tereftalan bis(2-etyloheksylu)

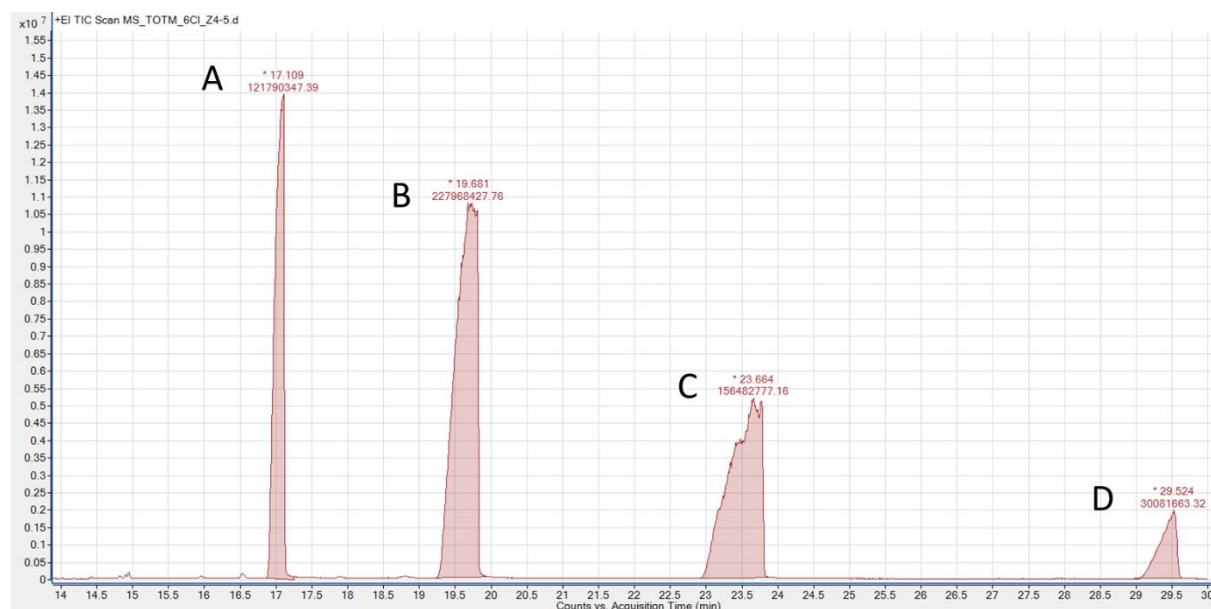
Na rysunku 29 przedstawiono widmo masowe związku oznaczonego na chromatogramie jako C (czas retencji: 13,80 min) (rysunek 25). Widmo to zostało przypisane tereftalanowi bis(6-chloroheksylu) (rysunek 28). Potwierdzeniem tego jest obecność pików 267 i 285 (proponowane struktury w tabeli 7). W przypadku estru dipodstawionego 6-chloroheksan-1-olem na widmie masowym nie obserwuje się pików przy $m/z = 261$ oraz pików $m/z = 70$ i $m/z = 112$, które odpowiadają jonom fragmentacyjnym pochodzącym od rdzenia

aromatycznego estru z podstawnikiem 2-etyloheksylowym oraz od samej grupy 2-etyloheksylowej i są obecne zarówno w widmie masowym DEHT jak i monopodstawionej pochodnej.



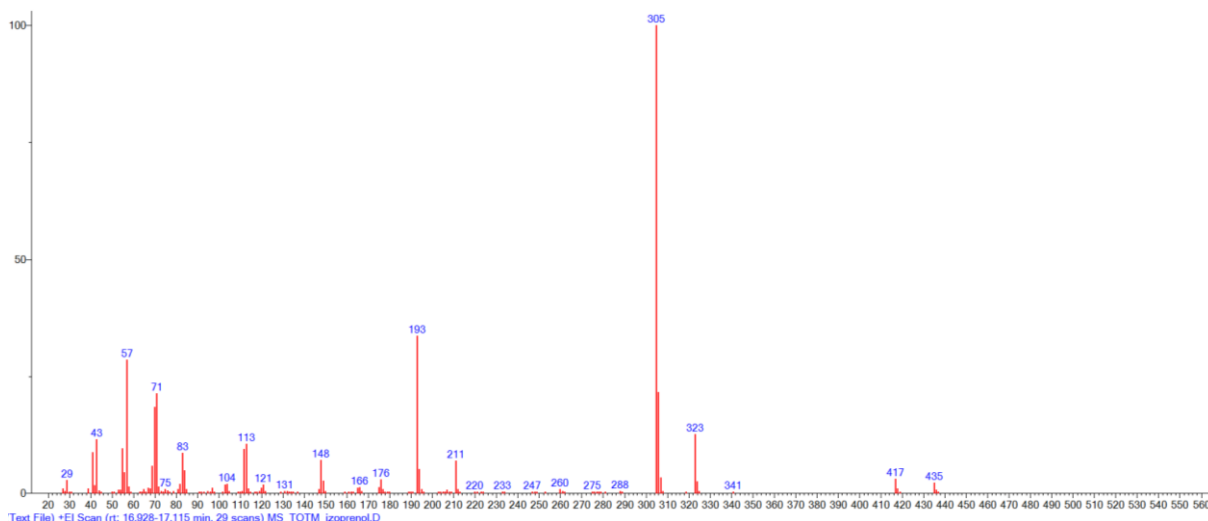
Rysunek 29 Widmo MS pochodzące od piku, który na chromatogramie na rysunku 25 oznaczono jako B.

Na rysunku 30 przedstawiono fragment widma GC TOTM modyfikowanego 6-chloroheksan-1-olem.



Rysunek 30 Fragment widma GC zawierający piki pochodzące od estrów znajdujących się w mieszaninie plastyfikującej otrzymanej w wyniku reakcji TOTM z 6-chloroheksanolem.

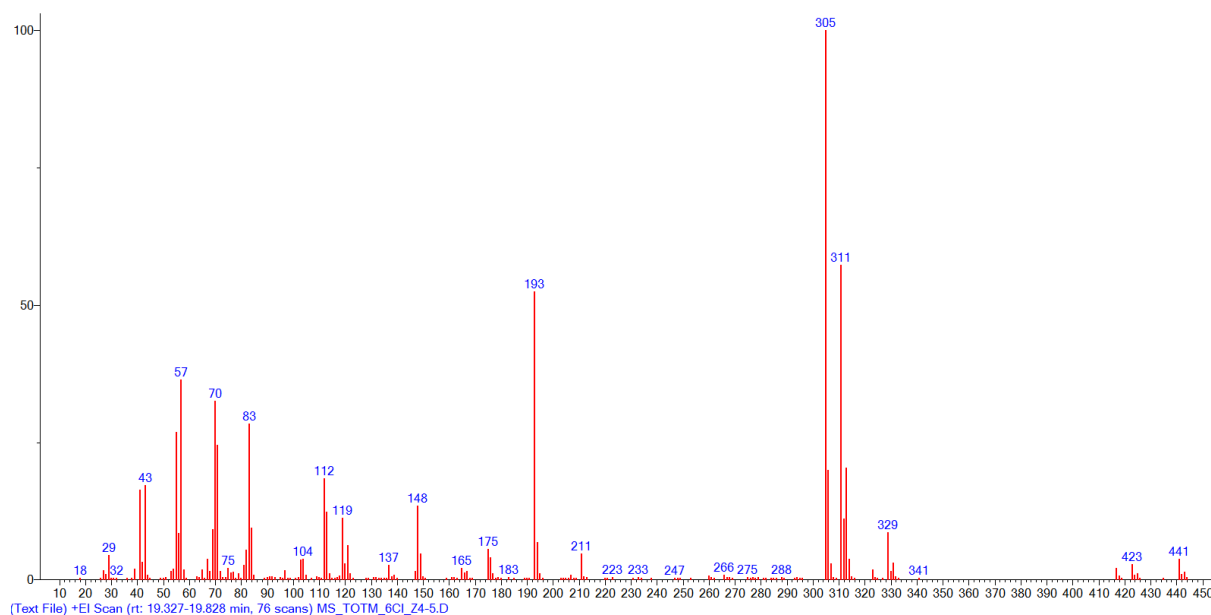
Widmo masowe związku z piku A (czas retencji: 17,109 min) przedstawiono na rysunku 31.



Rysunek 31 Widmo MS pochodzące od pikę, który na chromatogramie na rysunku 30 oznaczono jako A.

Na podstawie porównania z widmami masowymi zawartymi w bazie NIST określono, że związkiem tym jest niezmodyfikowany substrat reakcji transestryfikacji - trimelitan tris(2-etyloheksylu) (zgodność dopasowania 97,6 %).

Widmo masowe związków oznaczonych na chromatogramie jako B (czas retencji: 19,681 min) przedstawiono na rysunku 32. Widmo to zostało przypisane następującym izomerom modyfikowanego TOTM: trimelitan 4-(6-chloroheksylu)-1,2-bis(2-etyloheksylu) (rysunek 35), trimelitan 1-(6-chloroheksylu)-2,4-bis(2-etyloheksylu), trimelitan 2-(6-chloroheksylu)-1,4-bis(2-etyloheksylu).



Rysunek 32 Widmo MS pochodzące od pikę, który na chromatogramie na rysunku 30 oznaczono jako B.

Na widmie na rysunku 32 widoczne są charakterystyczne piki o $m/z = 311$ i $m/z = 329$, których nie obserwowano na widmie masowym TOTM. Proponowane jony fragmentacyjne odpowiadające tym pikom przedstawiono w tabeli 8. Pik przy $m/z = 313$ (nieopisany na widmie) ma intensywność równą około 1/3 intensywności piku 311, co potwierdza obecność chloru w strukturze jonu fragmentacyjnego. Ponadto, tak jak w przypadku analizy jonów fragmentacyjnych pochodzących od estrów modyfikowanego DEHT, obecne są piki pochodzące od szkieletu łańcucha 2-etyloheksylowego ($m/z = 70$ i $m/z = 112$). Proponowaną strukturę najważniejszych pików przedstawiono w tabeli 8. Obecność tych pików jest potwierdzeniem, że związek ten zawiera w swojej strukturze zarówno fragment pochodzący od alkoholu 2-etyloheksylowego jak również alkoholu 6-chloroheksylowego.

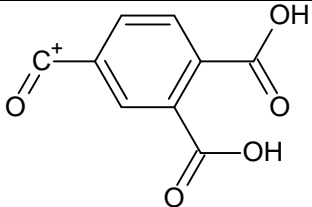
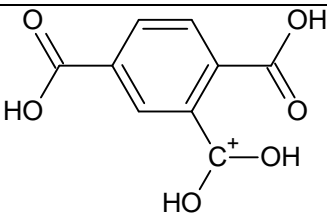
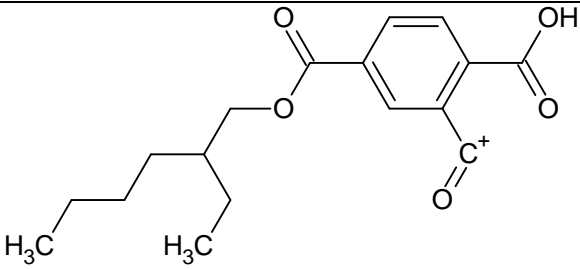
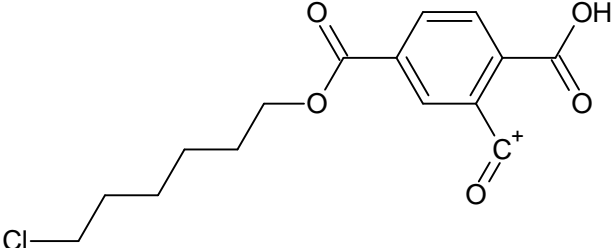
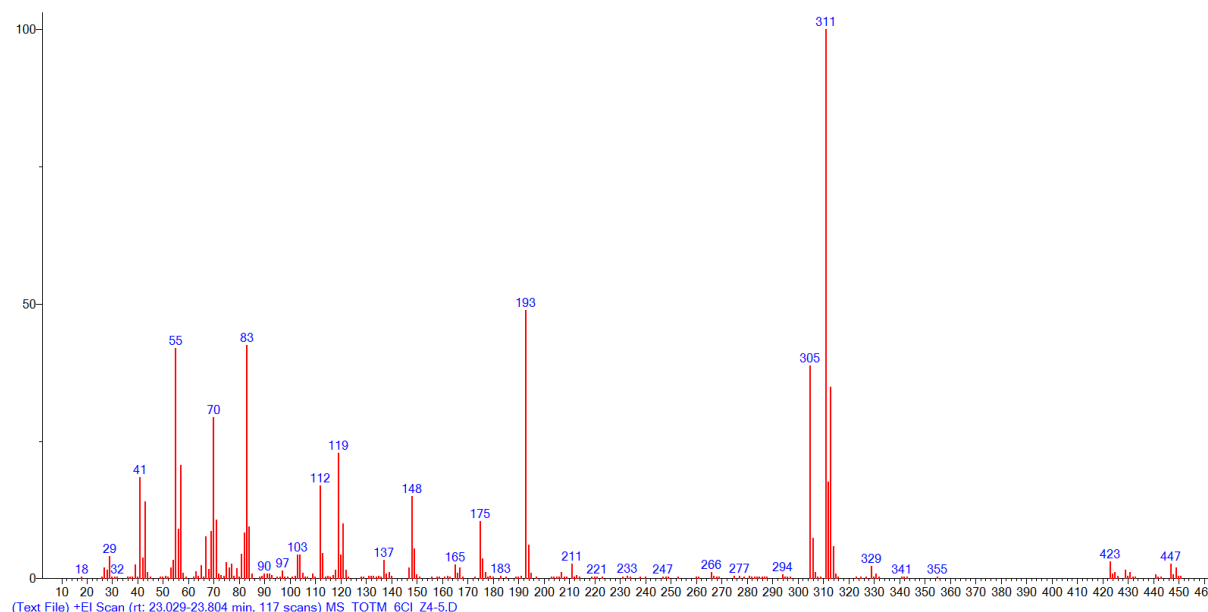
m/z	Proponowana struktura jonu fragmentacyjnego	Uwagi
193		Potwierdzenie obecności w rdzeniu pierścienia aromatycznego związku dwóch grup estrowych
211		Potwierdzenie obecności w rdzeniu pierścienia aromatycznego związku dwóch grup estrowych
305		Potwierdzenie obecności w strukturze związku grupy 2-etyloheksylowej
311 i 313		Potwierdzenie obecności w strukturze związku fragmentu pochodzącego od 6-chloroheksanolu

Tabela 8 Proponowane struktury jonów fragmentacyjnych pochodzące od związków otrzymanych w reakcji transestryfikacji TOTM 6-chloroheksanolem i odpowiadające im wartości m/z .

Widmo masowe związków oznaczonych na chromatogramie jako C (czas retencji: 23,664 min) przedstawiono na rysunku 33. Widmo to przypisano następującym izomerom modyfikowanego TOTM: trimelitan 1,4-bis(6-chloroheksylu)-2-(2-etyloheksylu), trimelitan 1,2-bis(6-chloroheksylu)-4-(2-etyloheksylu), trimelitan 2,4-bis(6-chloroheksylu)-1-(2-etyloheksylu) (rysunek 35).



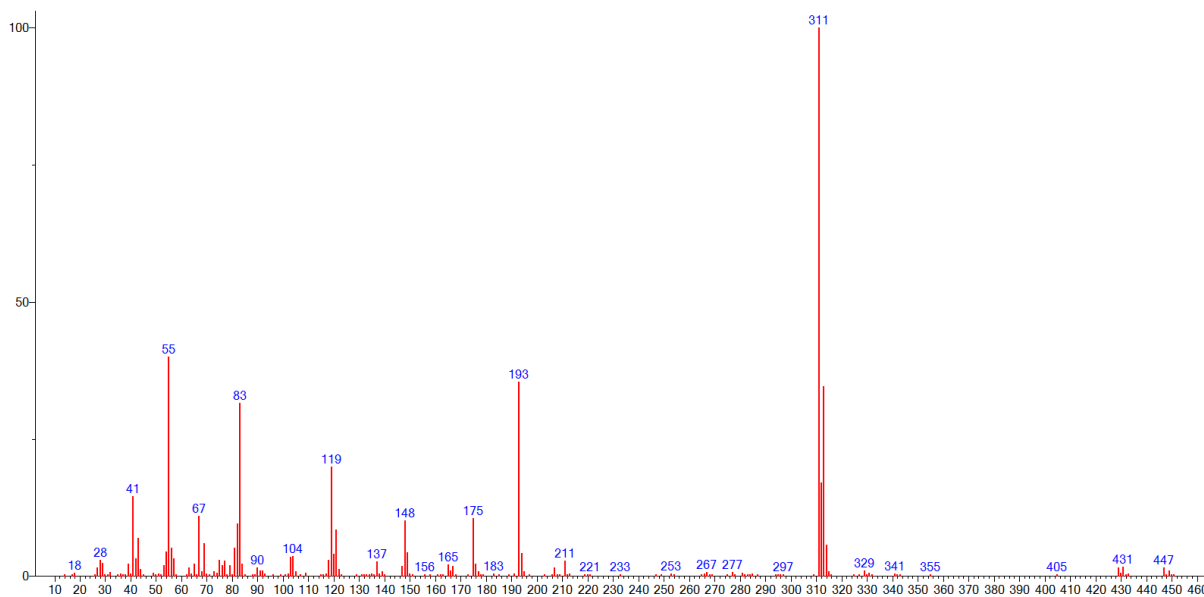
Rysunek 33 Widmo MS pochodzące od pików, który na chromatogramie na rysunku 30 oznaczono jako C.

Obserwowane pikiny na powyższym widmie są bardzo podobne do pików na widmie na rysunku 32. W tym przypadku potwierdzeniem struktury estru TOTM dipodstawionego 6-chloroheksanolem może być intensywność pików $m/z = 305$ i $m/z = 311$. Pik $m/z = 305$ potwierdzający obecność podstawnika 2-etyloheksylowego w rdzeniu aromatycznym na widmie na rysunku 32 miał intensywność większą niż pik $m/z = 311$. Na rysunku 33 można zaobserwować większą intensywność pikiny $m/z = 311$ pochodzącego od podstawnika 6-chloroheksylowego w jonie fragmentacyjnym. Może to być potwierdzeniem obecności w cząsteczce estru dwóch podstawników 6-chloroheksylowych.

W przypadku pików pochodzących od estrów mono- i dipodstawionych kształt pikiny wskazuje na obecność trzech izomerów podstawionych różnych pozycjach. W przypadku monopodstawionych chloroalkoholem estrów kwasu trimelitowego ze względów sterycznych można założyć, że reakcja transestryfikacji przebiega głównie w pozycji 4 pierścienia aromatycznego. Monopodstawione estry w pozycji 4 mogą charakteryzować się dobrą wydajnością plastyfikacji ze względu na dwie położone obok siebie (w pozycji 1 i 2)

niezmodyfikowane grupy estrowe pochodzące od 2-etyloheksan-1-olu, który to układ występuje w wysokoefektywnych plastyfikatorach opartych o estry kwasu o-ftalowego.

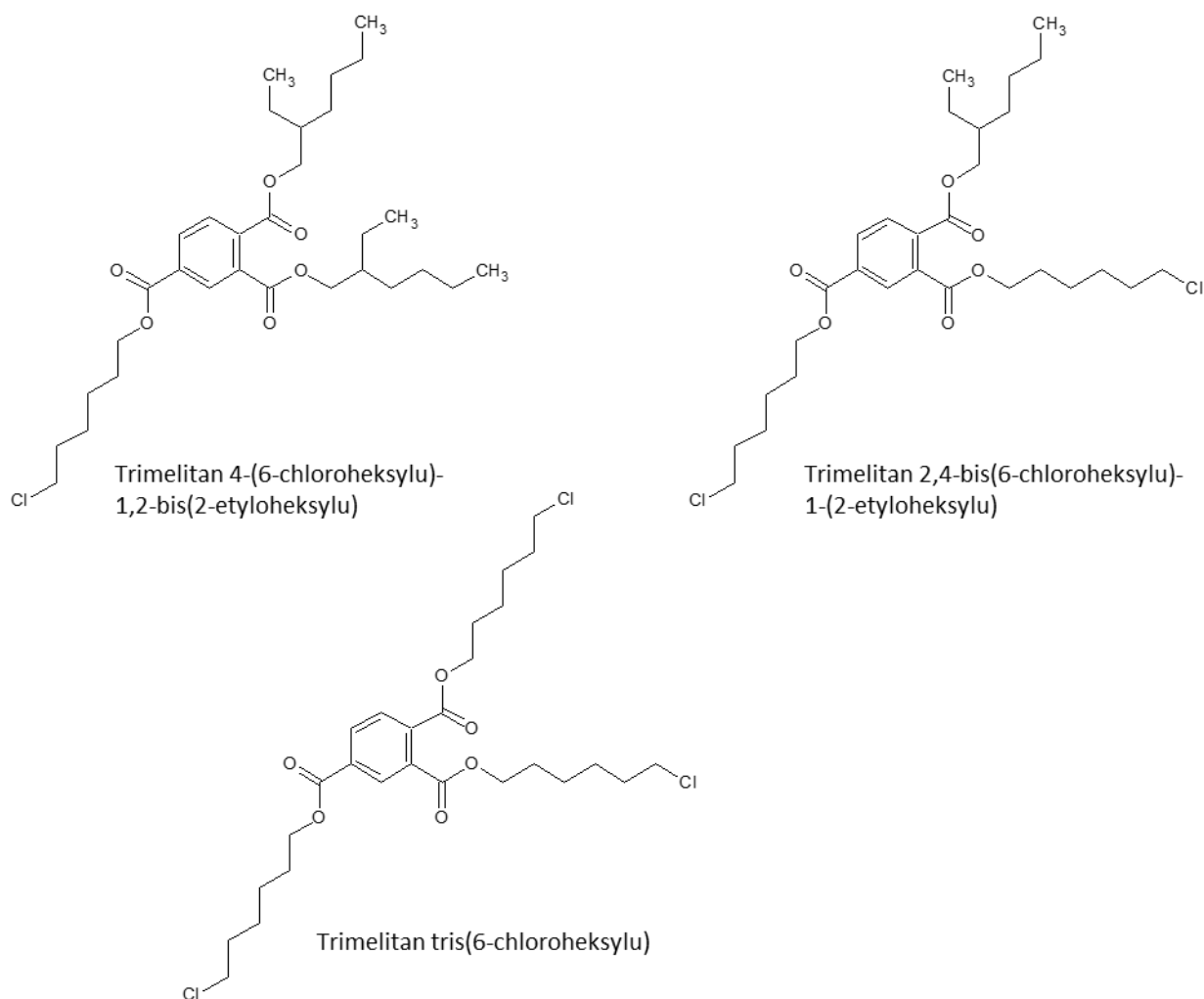
Widmo masowe związku oznaczonego na chromatogramie jako D (czas retencji: 29,524 min) przedstawiono na rysunku 34. Widmo to przypisano trimelitanowi tris(2-etyloheksyłu)



Rysunek 34 Widmo MS pochodzące od pikę, który na chromatogramie na rysunku 30 oznaczono jako D.

Na widmie na rysunku 34 pik $m/z = 305$ nie jest widoczny, co może wskazywać na brak grup 2-etyloheksylowych w estrze. Ponadto nie są widoczne charakterystyczne piki dla szkieletu grupy 2-etyloheksylowej (np. $m/z = 70$ oraz $m/z = 112$).

Na rysunku 35 przedstawiono przykładowe struktury estrów TOTM: mono-, di- i tripodstawionego 6-chloroheksanolem.



Rysunek 35 Wzory strukturalne związków: trimelitanu 4-(6-chloroheksylu)-1,2-bis(2-etyloheksylu), trimelitanu 2,4-bis(6-chloroheksylu)-1-(2-etyloheksylu), trimelitanu tris(6-chloroheksylu).

Analogicznie do wyżej opisanych interpretacji widm spektrometrii masowej postępowano w przypadku pozostałych estrów transestryfikowanych chloroalkoholami potwierdzając ich strukturę.

Próbne reakcje prowadzono w stosunkowo małych objętościach, jednak wystarczających do przygotowania próbek plastyfikowanego PCW metodą wylewania folii z roztworu, co pozwoliło na wstępne oszacowanie zdolności do plastyfikacji PCW przez uzyskane związki w postaci mieszaniny estrów. Warunki procesu transestryfikacji chloroalkoholami oraz uzyskane wydajności przedstawiono w tabelach 9-15.

Warunki reakcji			Zawartość estrów, % _{wag.}			Nazwa mieszaniny plastyfikującej
stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	czas, h	obniżone ciśnienie	nieprzereagowany	monopodstawiony	dipodstawiony	
1 : 0,5	0,5	nie	68,5	28,6	2,9	DEHT-6Cl_1-05
	1	nie	67,9	29,1	3,0	
	1,5	nie	67,7	29,2	3,1	
	2,5	tak	64,8	31,5	3,7	
1 : 1	0,5	nie	50,3	41,5	8,2	DEHT-6Cl_1-1
	1,5	nie	49,5	41,8	8,7	
	2	nie	49,4	41,8	8,7	
	3	nie	49,5	41,8	8,7	
	4	tak	44,0	44,8	11,2	
1 : 2	0,5	nie	33,4	48,9	17,7	DEHT-6Cl_1-2
	1	nie	30,6	49,6	19,9	
	1,5	nie	30,5	49,6	19,9	
	2	nie	30,6	49,6	19,8	
	3	nie	30,6	49,6	19,8	
	4	tak	28,5	49,9	21,6	
1 : 4	0,5	nie	22,6	50,1	27,3	DEHT-6Cl_1-4
	1	nie	18,0	49,0	32,9	
	1,5	nie	17,7	49,0	33,3	
	2,5	tak	13,0	46,4	40,6	

Tabela 9 Warunki reakcji transestryfikacji DEHT 6-chlorohexan-1-olem i zawartości poszczególnych estrów w mieszaninie w zależności od czasu prowadzenia reakcji.

Warunki reakcji			Zawartość estrów, % _{wag.}			Nazwa mieszaniny plastyfikującej
stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	czas, h	obniżone ciśnienie	nieprzereagowany	monopodstawiony	dipodstawiony	
1 : 0,5	1	nie	64,5	31,7	3,8	DEHT-8Cl_1-05
	2	nie	64,5	31,7	3,8	
	3	nie	64,5	31,7	3,8	
	4	tak	58,9	35,9	5,2	
1 : 2	0,5	nie	33,9	48,3	17,9	DEHT-8Cl_1-2
	1	nie	26,2	50,1	23,6	
	1,5	nie	26,2	50,1	23,7	
	2,5	tak	3,9	32,0	64,2	

Tabela 10 Warunki reakcji transestryfikacji DEHT 8-chlorooktan-1-olem i zawartości poszczególnych estrów w mieszaninie w zależności od czasu prowadzenia reakcji.

Warunki reakcji			Zawartość estrów, % _{wag.}				Nazwa mieszaniny plastyfikującej
stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	czas, h	obniżone ciśnienie	nieprzereagowany	monopodstawiony	dipodstawiony	tripodstawiony	
1 : 1	0,5	nie	54,3	41,0	4,7	0,0	TOTM-6Cl_1-1
	1	nie	52,2	39,8	7,6	0,4	
	1,5	nie	51,5	39,7	8,4	0,4	
	2	nie	50,8	39,6	9,0	0,6	

	2,5	nie	50,5	39,4	9,4	0,7	
	3	nie	50,1	39,6	9,7	0,7	
	4	tak	48,2	40,6	10,4	0,8	
1 : 2	0,5	nie	41,3	50,7	7,7	0,3	TOTM-6Cl_1-2
	1	nie	35,3	49,0	14,5	1,2	
	2	nie	32,6	46,2	18,9	2,3	
	3	nie	31,6	45,6	20,1	2,7	
	4	tak	26,9	46,4	23,2	3,5	

Tabela 11 Warunki reakcji transestryfikacji TOTM 6-chloroheksan-1-olem i zawartości poszczególnych estrów w mieszaninie w zależności od czasu prowadzenia reakcji.

Warunki reakcji			Zawartość estrów, % _{wag.}				Nazwa mieszaniny plastyfikującej
stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	czas, h	obniżone ciśnienie	nieprzereagowany	monopodstawiony	dipodstawiony	tripodstawiony	
1 : 1	0,5	nie	55,3	44,7	0,0	0,0	TOTM-8Cl_1-1
	1	nie	54,1	45,9	0,0	0,0	
	1,5	nie	53,0	47,0	0,0	0,0	
	2	nie	48,5	41,5	10,0	0,0	
	3	tak	36,4	45,3	16,5	1,7	

Tabela 12 Warunki reakcji transestryfikacji TOTM 8-chlorooktan-1-olem i zawartości poszczególnych estrów w mieszaninie w zależności od czasu prowadzenia reakcji.

Warunki reakcji			Zawartość estrów, % _{wag.}			Nazwa mieszaniny plastyfikującej
stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	czas, h	obniżone ciśnienie	nieprzereagowany	monopodstawiony	dipodstawiony	
1 : 2	0,5	nie	88,5	11,2	0,3	DEHP-6Cl_1-2
	1	nie	78,6	20,1	1,3	
	2	nie	74,9	23,2	1,9	
	3	nie	74,4	23,6	2,0	
	4	nie	74,1	23,8	2,1	
	5	nie	73,7	24,2	2,1	
	6	nie	73,4	24,3	2,3	
	7	tak	72,0	25,5	2,5	

Tabela 13 Warunki reakcji transestryfikacji DEHP 6-chloroheksan-1-olem i zawartości poszczególnych estrów w mieszaninie w zależności czasu prowadzenia reakcji.

Warunki reakcji			Zawartość estrów, % _{wag.}			Nazwa mieszaniny plastyfikującej
stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	czas, h	obniżone ciśnienie	nieprzereagowany	monopodstawiony	dipodstawiony	
1 : 2	1	nie	81,6	17,4	1,0	DEHP-8Cl_1-2
	2	nie	70,0	27,1	2,8	
	3	nie	65,9	30,2	3,8	
	4	nie	64,6	31,2	4,2	

	5	nie	64,4	31,3	4,3	
	6	nie	64,0	31,6	4,5	
	7	tak	30,5	49,0	20,4	

Tabela 14 Warunki reakcji transestryfikacji DEHP 8-chlorooktan-1-olem i zawartości poszczególnych estrów w mieszaninie w zależności od czasu prowadzenia reakcji.

Warunki reakcji			Zawartość estrów, % _{wag.}			Nazwa mieszaniny plastyfikującej
stosunek molowy reagentów (ester : alkohol)	czas, h	obniżone ciśnienie	nieprzereagowany	monopodstawiony	dipodstawiony	
1 : 1,5	1	nie	29,6	50,1	20,3	DBT-6Cl_1-15
	2	nie	28,7	50,2	21,1	
	3	nie	28,3	50,2	21,5	
	4	nie	28,1	50,2	21,7	
	5	tak	12,0	46,0	42,0	
1 : 2	0,5	nie	14,7	47,2	38,1	DBT-6Cl_1-2
	1	nie	11,8	45,7	42,5	
	2	nie	11,6	45,6	42,8	
	3	nie	11,3	45,3	43,4	
	4	nie	10,8	44,8	44,4	
	5	tak	7,0	40,0	53,0	

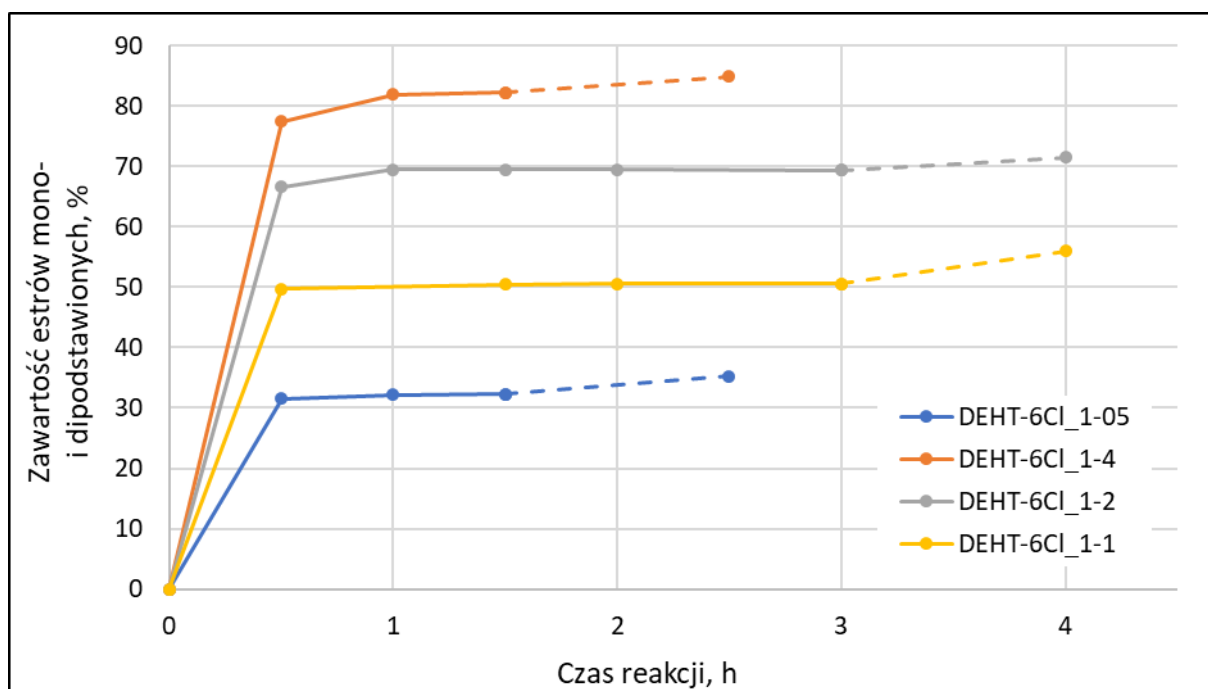
Tabela 15 Warunki reakcji transestryfikacji DBT 6-chloroheksan-1-olem i zawartości poszczególnych estrów w mieszaninie w zależności od czasu prowadzenia reakcji.

Najwolniej przebiegała reakcja transestryfikacji estru kwasu o-ftalowego. Po sześciu godzinach w mieszaninie nadal znajdowało się około 73,4 % oraz 64,0 % nieprzereagowanego estru odpowiednio w reakcji z 6-chloroheksan-1-olem i 8-chlorooktan-1-olem. Reakcje te prowadzono przy stosunku molowym estru do chloroalkoholu wynoszącym 1 : 2. Głównym powodem wolniejszego przebiegu tej reakcji jest zawada steryczna spowodowana przez obecność dwóch sąsiadujących wiązań estrowych z rozgałęzionymi

łańcuchami alkilowymi w cząsteczce tego estru podstawionych w pozycjach 1 i 2 pierścienia aromatycznego. Znacznie szybciej przebiega natomiast reakcja transestryfikacji chloroalkoholami DEHT, TOTM i DBT. W przypadku reakcji DEHT z 6-chloroheksan-1-olem w tych samych warunkach temperatury i stosunku molowego reagentów po trzech godzinach reakcji zawartość nieprzereagowanego estru wynosiła około 30 %, natomiast w przypadku reakcji z 8-chlorooktan-1-olem około 26 % już po 1,5 godziny prowadzenia procesu.

W przypadku transestryfikacji DBT obniżenie ciśnienia reakcji pozwala na skuteczne usunięcie powstającego n-butanolu, który wrze w temperaturze 118 °C. Dużo niższa temperatura wrzenia tego alkoholu od temperatury wrzenia użytego do transestryfikacji chloroalkoholu daje duży komfort w kontroli parametrów tego procesu. Czas potrzebny do ogrzania układu od momentu oddestylowania nadmiaru n-butanolu do ogrzania do temperatury, w której następuje wrzenie 6-chloroheksan-1-olu jest stosunkowo długi. Przykładowo, po 4 godzinach prowadzenia reakcji transestryfikacji DBT za pomocą 6-chloroheksan-1-olu (stosunek molowy 1 : 1,5) zawartość nieprzereagowanego substratu – estru DBT wśród wszystkich estrów obecnych w mieszaninie wynosiła około 28 %, natomiast po obniżeniu ciśnienia zmniejszyła się do 12 %.

Przebieg reakcji DEHT z 6-chloroheksan-1-olem badano dla różnych stosunkach molowych substratów celem oszacowania wpływu tego parametru na osiągnięty stopień przemiany i optymalizację wydajności procesu transestryfikacji. Wykres na rysunku 36 przedstawia zależność zawartości procentowej mono- i dipodstawionych estrów w mieszaninie estrów uzyskanej w reakcji transestryfikacji DEHT 6-chloroheksan-1-olem w zależności od stosunku reagentów i całkowitego czasu reakcji, obejmującego dwa etapy tego procesu (linia ciągła – pierwszy etap, linia przerywana – drugi etap).

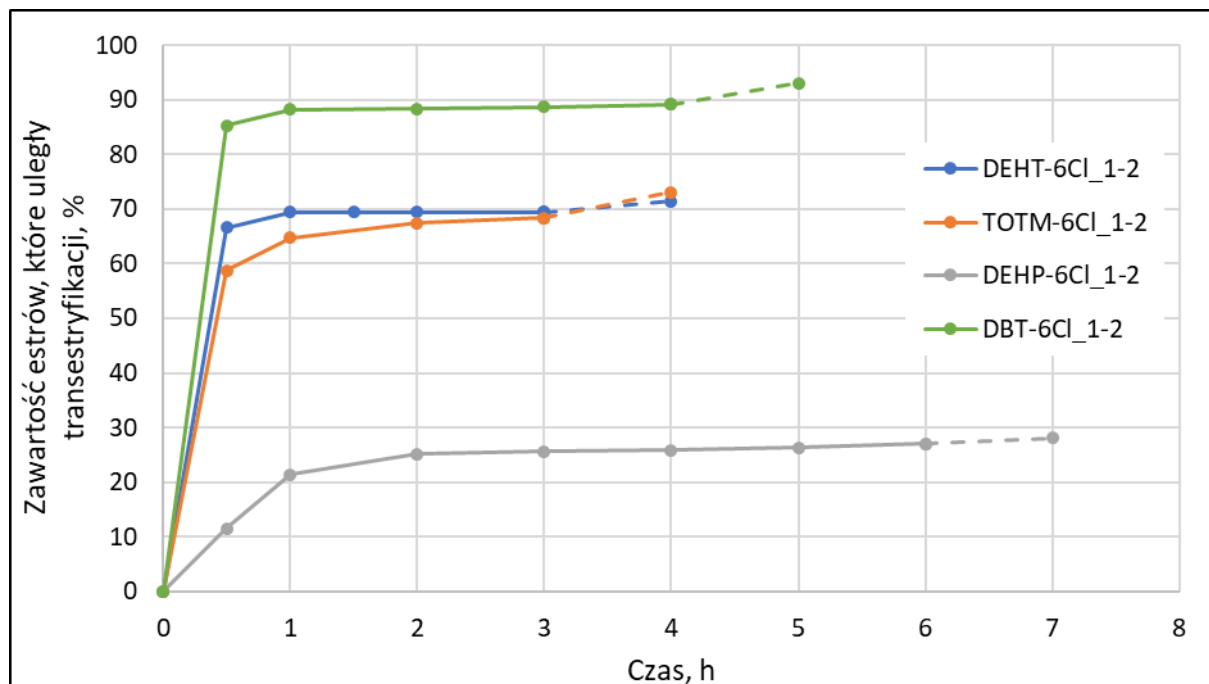


Rysunek 36 Suma zawartości mono- i dipodstawionych estrów DEHT w zależności od czasu podczas prowadzenia reakcji transestryfikacji 6-chloroheksan-1-olem dla różnych stosunków molowych substratów. Linią przerywaną zaznaczono drugi etap procesu, prowadzony pod zmniejszonym ciśnieniem.

W stosunkowo krótkim czasie (po około 0,5 – 1 godzinie) ustala się stan równowagi tej reakcji. W związku z tym, zawartością mono- i dipodstawionych estrów w mieszaninie poreakcyjnej można sterować poprzez zmianę stosunku reagentów, tj. użycie odpowiedniej ilości chloroalkoholu w stosunku do estru. Relatywnie szybkie osiągnięcie stanu równowagi przez układ oznacza, że proces wymaga częstszego próbkowania, co pozwoli na dokładniejsze określenie przebiegu procesu transestryfikacji w pierwszym etapie. Wyniki te sugerują, że docelowo czas trwania tego etapu można znacząco skrócić, co wpłynie pozytywnie na ekonomiczność tego procesu.

Otrzymane w reakcji transestryfikacji DBT alkoholem 6-chloroheksylowym produkty ciekłe ulegały zestaleniu po ostudzeniu mieszaniny, co znacznie utrudniałoby stosowanie ich jako plastyfikatorów do plastyfikacji PCW metodą stosowaną w przemyśle, w trakcie której na etapie przygotowania mieszanki dozowany jest płynny plastyfikator. W tym przypadku niezbędnym byłoby ich wcześniejsze podgrzanie, co generuje dodatkowe koszty przy produkcji tworzywa. Sam proces transestryfikacji DBT, jak już wcześniej zaznaczono, jest jednak łatwiejszy, ze względu na dużą różnicę temperatur wrzenia między powstającym w reakcji n-butanolem a substratem - 6-chloroheksan-1-olem, co pozwala na odprowadzanie

n-butanolu z mieszaniny reakcyjnej w łagodniejszych warunkach temperaturowych w trakcie procesu transestryfikacji.



Rysunek 37 Wykres zależności zawartości modyfikowanych estrów (DEHT, TOTM, DEHP, DBT), które uległy reakcji transestryfikacji 6-chloroheksan-1-olem w co najmniej jednej pozycji od czasu reakcji. Stosunek wszystkich estrów do alkoholu przed reakcją wynosił 1 : 2. Linia przerywaną zaznaczono drugi etap procesu, prowadzony pod zmniejszonym ciśnieniem.

Rysunek 37 przedstawia wykres zależności różnych estrów, które uległy reakcji transestryfikacji w co najmniej jednej pozycji od czasu dla mieszanin wyjściowych, w których stosunek molowy estru do alkoholu wynosił 1 : 2. Wymianie części alkoholowej estru najłatwiej uległ DBT ze względu na krótki łańcuch w estrze wyjściowym – n-butyłowy. Najniższe zawartości estrów podstawionych uzyskano w przypadku transestryfikacji DEHP ze względu na zawadę steryczną w tej cząsteczce, o czym wspomniano już wyżej.

Badania składu mieszaniny estrów pozwalają stwierdzić, że reakcja transestryfikacji komercyjnych plastyfikatorów 6-chloroheksan-1-olem w obecności DBTO jako katalizatora jest stosunkowo szybka. W większości przypadków stan równowagi ustalił się już w pierwszej godzinie prowadzenia procesu w temperaturze 140 °C. W związku z tak szybkim ustalaniem się stanu równowagi w tego typu reakcjach zaleca się częstsze pobieranie próbek na początku procesu w celu ich analizy ilościowej. Duża szybkość reakcji, jak również możliwość przeprowadzenia kolejnych etapów procesu w jednym reaktorze w sposób ciągły jest ogromną zaletą z punktu widzenia wdrożenia procesu na instalacji produkcyjnej.

Na podstawie analizy chromatograficznej oszacowano również czystość mieszanin plastyfikujących użytych do przygotowania tworzyw do badań aplikacyjnych. Zawartość zanieczyszczeń (w tym głównie pozostałości alkoholi) mieściły się w zakresie do 4 %_{wag.} w przypadku estrów otrzymanych w reakcji z 6-chloroheksan-1-olem. Oddestylowanie nieprzereagowanego 8-chlorooktan-1-olu z mieszaniny poreakcyjnej było znacznie trudniejsze, ze względu na wyższą temperaturę wrzenia tego alkoholu (od 129-130 °C w 1,5 kPa) oraz silne oddziaływania dyspersyjne grup polarnych obecnych w badanych związkach. W tym przypadku, aby oddestylować większe ilości alkoholu konieczne byłoby zastosowanie bardziej drastycznych warunków, co z kolei byłoby niekorzystne ekonomicznie. W tym przypadku zawartość zanieczyszczeń wynosiła do 6,5 %_{wag.}. Należy jednak zaznaczyć, że część zanieczyszczeń została wprowadzona do układu reakcyjnego wraz z substratami ze względu na czystość związków handlowych, np. czystość użytego 6-chloroheksan-1-olu wynosi >96 %. Czystość otrzymanych produktów może wpływać na wyniki niektórych badań aplikacyjnych. Przykładowo, obecność lotnych zanieczyszczeń może zawyżać wyniki badania migracji lub elastyczności materiału.

5.2.3 Badania aplikacyjne

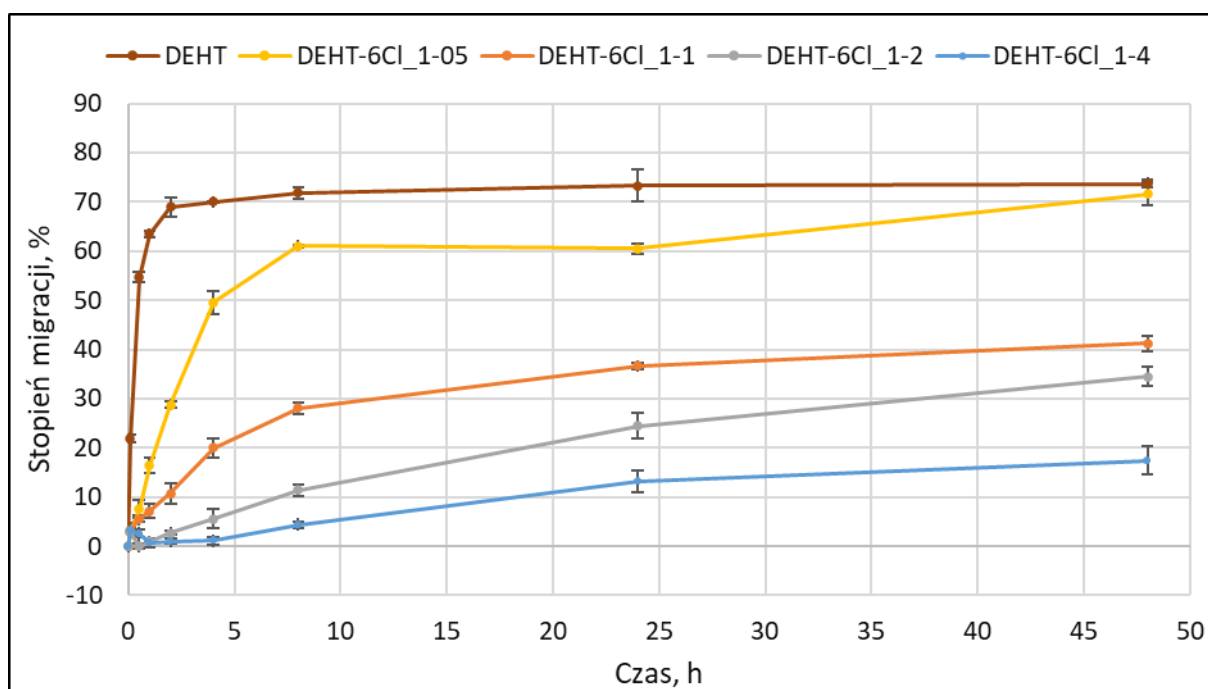
Z każdej otrzymanej mieszaniny plastyfikującej z chlorowanymi estrami przygotowano jedną folię, co pozwoliło na przeprowadzenie następujących badań: odporności na migrację do n-heksanu, właściwości wytrzymałościowych, temperatury zeszklenia oraz stabilności termicznej. Każdą z folii oceniono również pod kątem transparentności oraz ewentualnego wypacania się plastyfikatora na powierzchni. W każdym przypadku próbki plastyfikowanego PCW mieszaniną estrów transestryfikowanych chloroalkoholem były transparentne, jak również nie zaobserwowano na ich powierzchni kropel plastyfikatora, a powierzchnia nie była tłusta.

5.2.3.1 Badanie odporności na migrację do n-heksanu

Badanie ługowania n-heksanem przeprowadzono dla różnych czasów narażenia próbki tworzywa na działanie rozpuszczalnika. Wykresy zależności ubytku procentowego plastyfikatora z próbki (stopnia migracji) od czasu ługowania porównano z wynikami ługowania niemodyfikowanych estrów będących substratami w reakcji transestryfikacji chloroalkoholami ¹¹⁵. W większości przypadków obecność atomów chloru w cząsteczce

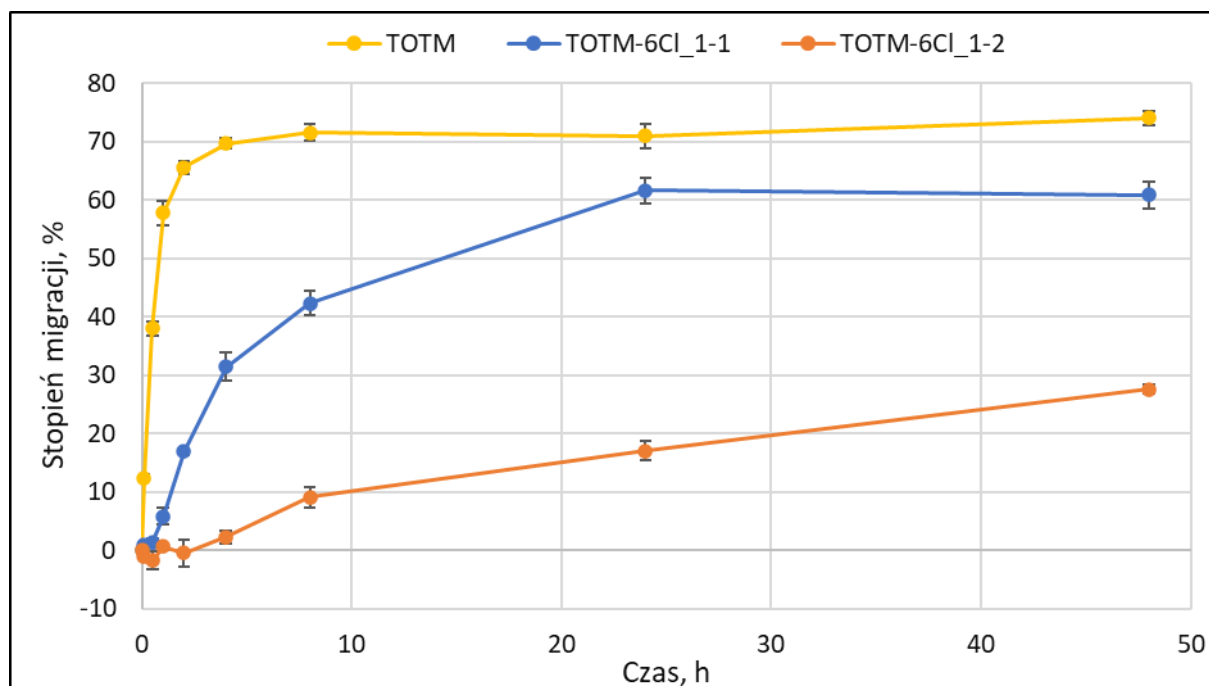
plastyfikatora miała pozytywny wpływ na stabilność plastyfikatora skutecznie ograniczając jego migrację.

Rysunek 38 przedstawia zmiany stopnia migracji plastyfikatora z próbek folii plastyfikowanego PCW do n-heksanu od czasu ługowania dla materiałów otrzymanych w wyniku transestryfikacji DEHT 6-chloroheksan-1-olem dla różnych stosunków molowych ester : chloroalkohol od 1 : 0,5 do 1 : 4. Zwiększenie zawartości mono- i dipodstawionych estrów w mieszaninie poreakcyjnej uzyskiwane poprzez użycie w procesie transestryfikacji większej ilości chloroalkoholu w stosunku do niemodyfikowanego estru w większym stopniu ogranicza migrację plastyfikatora. Najniższy stopień migracji po 48 godzinach wykazał plastyfikator uzyskany po modyfikacji DEHT z czterokrotnym nadmiarem molowym alkoholu, a najwyższy (pomijając DEHT) uzyskany w reakcji w stosunku DEHT : chloroalkohol równym 1 : 0,5. Plastyfikator uzyskany w reakcji z niedomiarem molowym alkoholu po 48 godzinach wykazał stopień migracji zbliżony do niemodyfikowanego DEHT, jednak przebieg krzywej w początkowym etapie jest inny – proces ługowania przebiega wolniej. Po 48 godzinach stopień migracji do n-heksanu plastyfikatora DEHT-6Cl_1-2 wyniósł około 34 %, co jest wartością nieco ponad dwukrotnie niższą niż stopień migracji DEHT (74 %). Plastyfikator DEHT-6Cl_1-2 zawierał około 28 % nieprzereagowanego DEHT, resztę stanowiły estry mono- i dipodstawione.



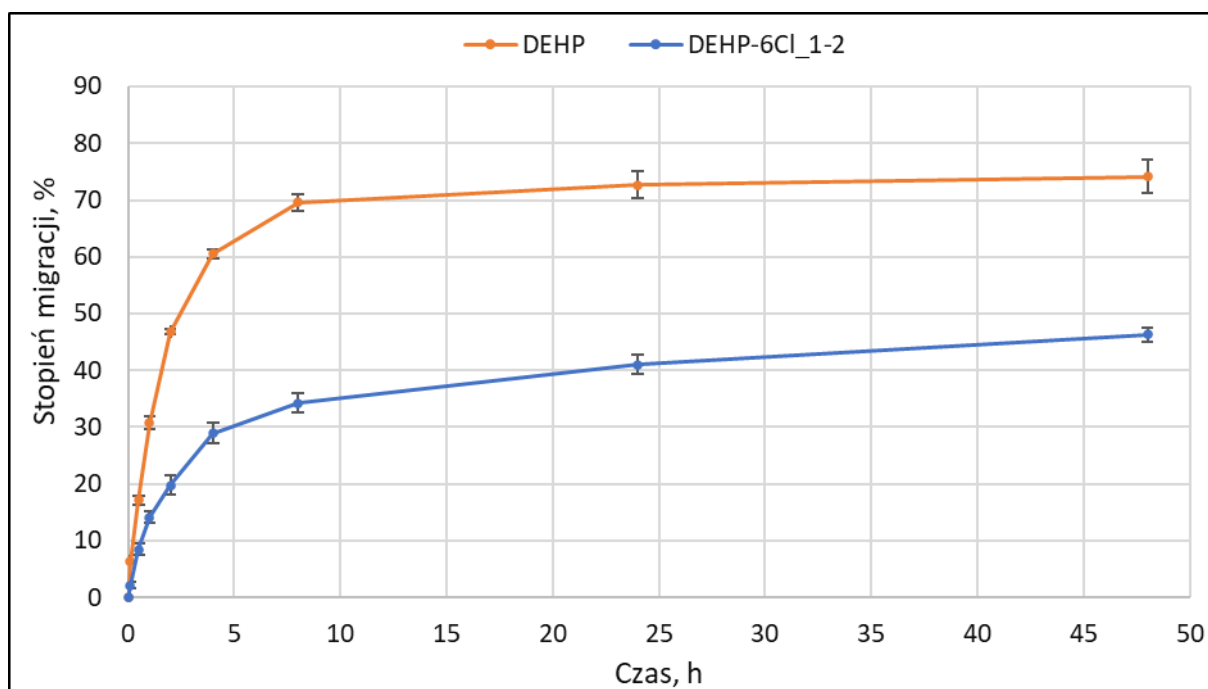
Rysunek 38 Zależność migracji DEHT oraz mieszanin DEHT modyfikowanego 6-chloroheksan-1-olem do n-heksanu od czasu ługowania.

Poniższy rysunek 39 przedstawia analogiczne zależności stopnia migracji od czasu dla niemodyfikowanego TOTM oraz mieszanin estrów uzyskanych w reakcji transestryfikacji TOTM 6-chloroheksan-1-olem. W tym przypadku przeprowadzono reakcję transestryfikacji TOTM z chloroalkoholem w stosunku molowym 1 : 1 oraz 1 : 2. Mieszanki poreakcyjne zawierały odpowiednio około 51 % i 73 % estrów mono-, di- i tripodstawionych. W obu przypadkach uzyskano niższe stopnie migracji w porównaniu do tworzywa plastyfikowanego niemodyfikowanym TOTM.



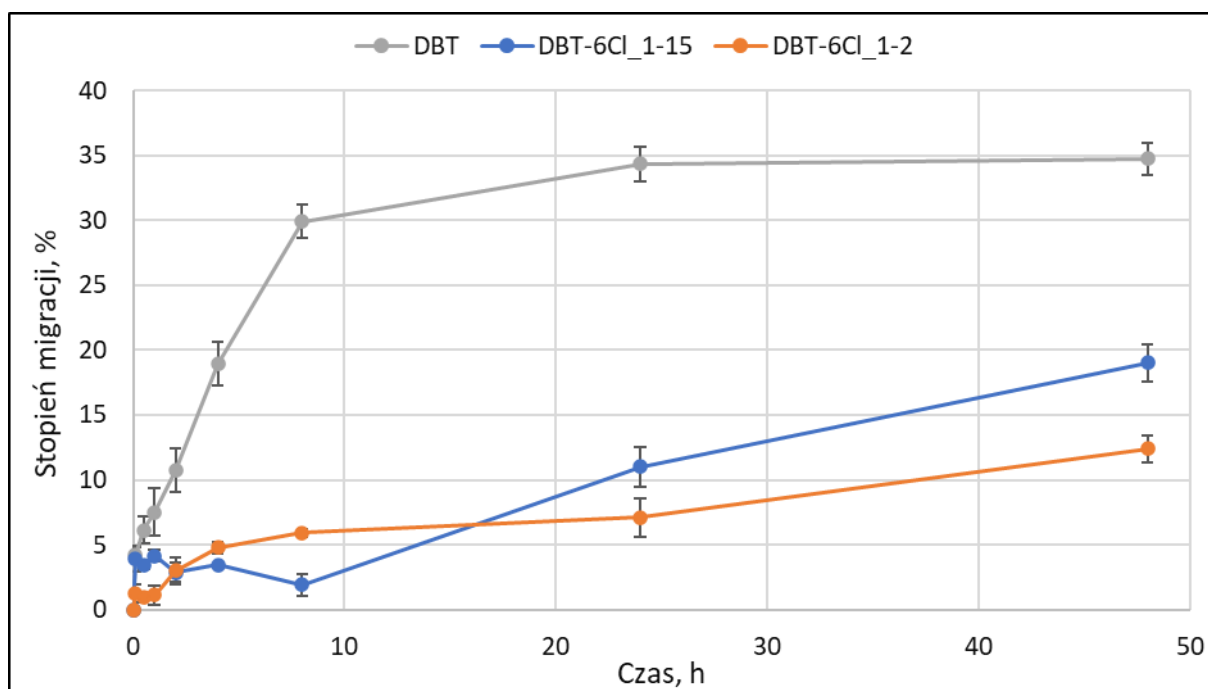
Rysunek 39 Zależność migracji TOTM i mieszanin TOTM modyfikowanego 6-chloroheksan-1-olem do n-heksanu od czasu ługowania.

Poniższy rysunek 40 przedstawia zależność stopnia migracji do n-heksanu od czasu ługowania dla mieszaniny estrów uzyskanej w reakcji DEHP z 6-chloroheksan-1-olem w stosunku 1 : 2 oraz czystego DEHP. Po zakończeniu pierwszego etapu reakcji (6 h) i oddestylowaniu pozostałości alkoholi całkowita zawartość estrów podstawionych chloroalkoholem w mieszaninie wynosiła 28 %. Wartość ta jest niewielka w porównaniu do wydajności transestryfikacji DEHT tym samym chloroalkoholem (72 %), jednak już przy tej zawartości ich wpływ na migrację mieszaniny plastyfikatorów do n-heksanu jest znaczący. Po 48 godzinach badania stopień migracji nowego plastyfikatora zawierającego transestryfikowane estry DEHP z tworzywa wyniosła 46 %. Jest to wartość o 28 punktów procentowych niższa niż stopień migracji z filmu plastyfikowanego niemodyfikowanym DEHP.



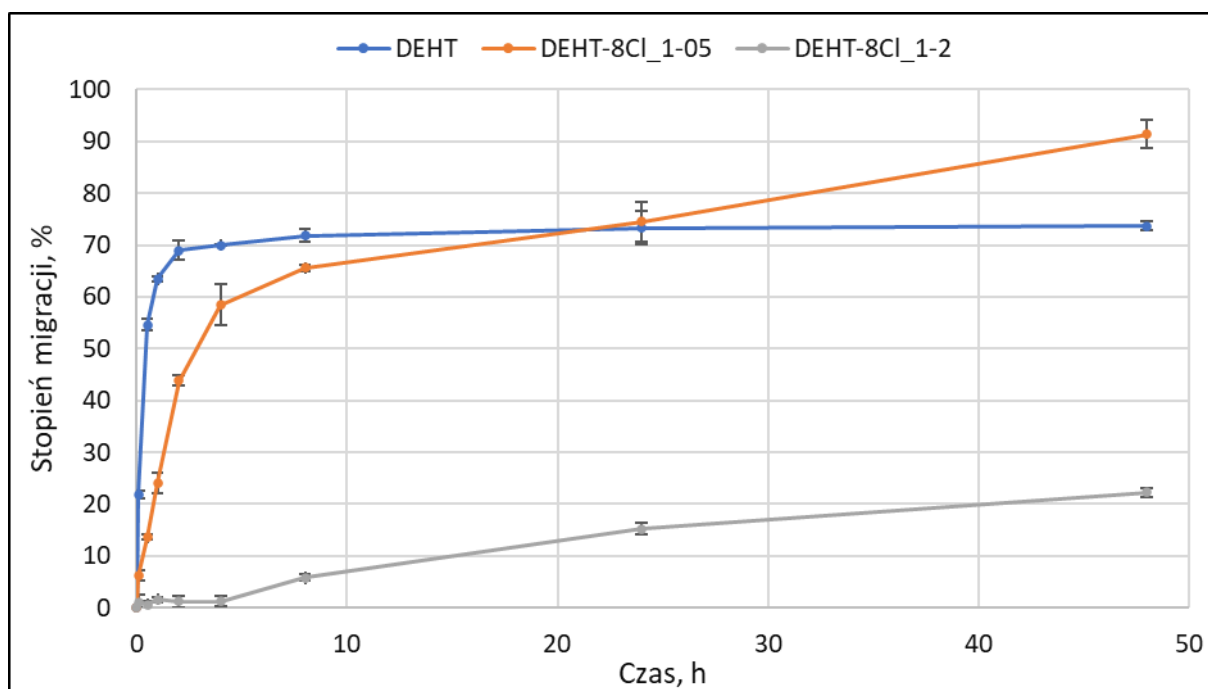
Rysunek 40 Zależność migracji DEHP i DEHP modyfikowanego 6-chloroheksan-1-olem do n-heksanu od czasu lutowania.

Stopień migracji czystego DBT do n-heksanu jest znacznie niższy (około 35 % po 48 godzinach) niż pozostałych plastyfikatorów stosowanych w skali przemysłowej opisywanych w niniejszej pracy. Spowodowane jest to większą polarnością cząsteczki, na którą wpływa krótszy łańcuch alifatyczny niż w przypadku estrów na bazie 2-etyloheksan-1-olu. Tak jak w wyżej opisanych badaniach, modyfikacja struktury cząsteczki plastyfikatora spowodowała obniżenie jego migracji do niepolarnego rozpuszczalnika jakim jest n-heksan. Wyniki badania przedstawia rysunek 41.

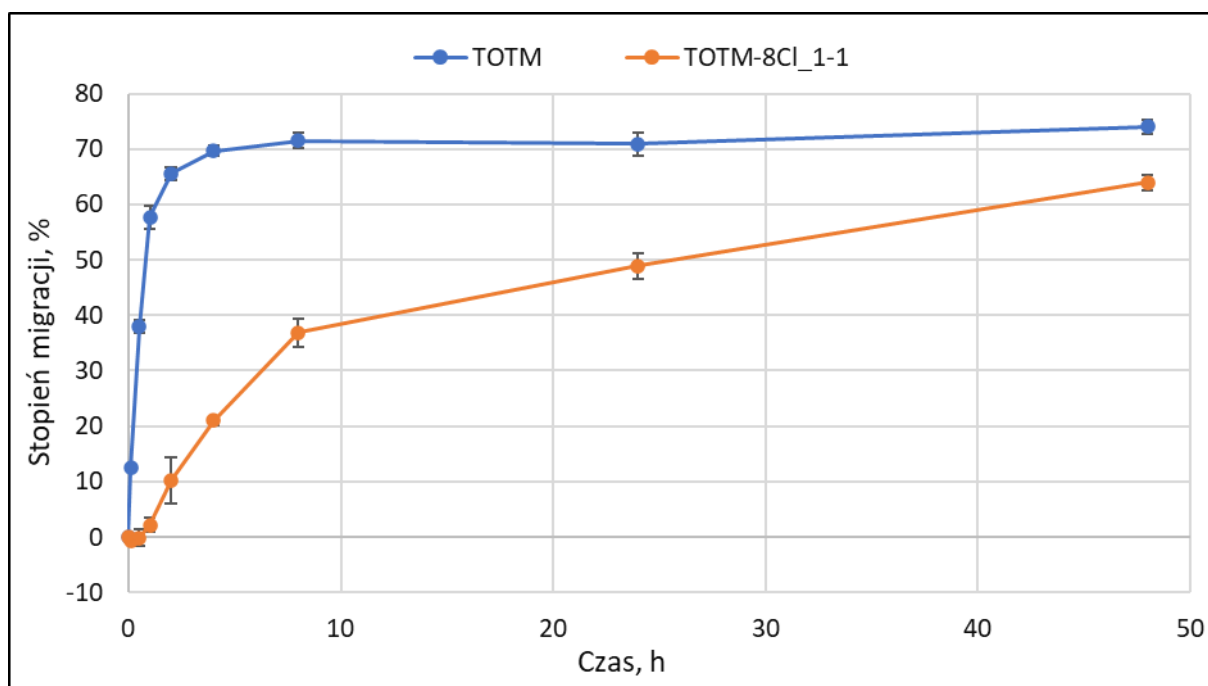


Rysunek 41 Zależność migracji DBT i DBT modyfikowanego 6-chloroheksan-1-olem (o różnym składzie procentowym poszczególnych estrów uzyskanych w reakcji różnych stosunków molowych substratów) do n-heksanu od czasu lutowania.

W ramach pracy przeprowadzono również badania zjawiska migracji do n-heksanu plastyfikatorów zawierających mieszaniny estrów uzyskanych w reakcji transestryfikacji DEHT, DEPT i TOTM 8-chlorooktan-1-olem, które podobnie jak produkty transestryfikacji 6-chloroheksan-1-olem, powinny charakteryzować się ograniczoną migracją z PCW. Rysunki 42-44 przedstawiają porównanie zależności stopnia migracji plastyfikatora od czasu z tworzyw plastyfikowanych niemodyfikowanymi plastyfikatorami odpowiednio: DEHT, TOTM i DEHP oraz plastyfikowanych mieszaninami zawierającymi estry otrzymane w wyniku ich transestryfikacji 8-chlorooktan-1-olem. Tak jak w przypadku transestryfikacji 6-chloroheksan-1-olu mieszaniny plastyfikujące zawierające mono-, di- oraz w przypadku TOTM tripodstawione 8-chlorooktan-1-olem estry w większości przypadków w widoczny sposób wpływają na obniżenie migracji plastyfikatora z tworzywa w porównaniu do niemodyfikowanego plastyfikatora.



Rysunek 42 Zależność migracji DEHT i DEHT modyfikowanego 8-chlorooktan-1-olem do n-heksanu od czasu lugowania.



Rysunek 43 Zależność migracji TOTM i TOTM modyfikowanego 8-chlorooktan-1-olem do n-heksanu od czasu lugowania.

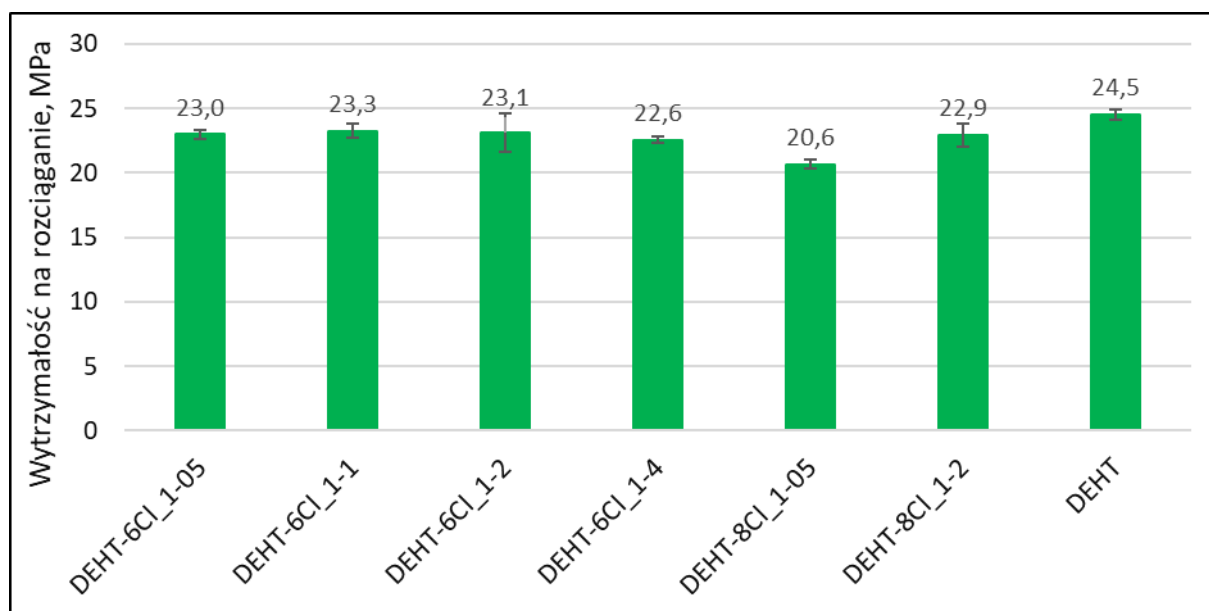
Na podstawie wyżej opisanych badań odporności tworzyw z nowymi plastyfikatorami na migrację do n-heksanu można wnioskować, że im wyższa zawartość procentowa estrów z atomami chloru w budowie cząsteczki tym niższy stopień migracji mieszanego plastyfikatora z tworzywa. W części badanych materiałów stan równowagi nie został osiągnięty w czasie, w którym prowadzono badanie migracji. W takich przypadkach przy

wydłużeniu czasu badania stopień migracji może być wyższy. Szybkość zmian stopnia migracji w czasie jest jednak znacznie niższa z folii plastyfikowanych modyfikowanymi plastyfikatorami niż związkami komercyjnymi. Znając zależność stopnia migracji od składu mieszaniny oraz możliwości sterowania procesem poprzez odpowiedni dobór stosunku molowego składników reakcji możliwe jest zaprojektowanie mieszanego plastyfikatora o określonej odporności na migrację z tworzywa. Plastyfikatory mieszane o ograniczonej migracji z tworzywa mogą znaleźć zastosowanie w obszarach o restrykcyjnych wymaganiach dotyczących tego zjawiska jak np. opakowania do żywności, urządzenia medyczne, zabawki dla dzieci.

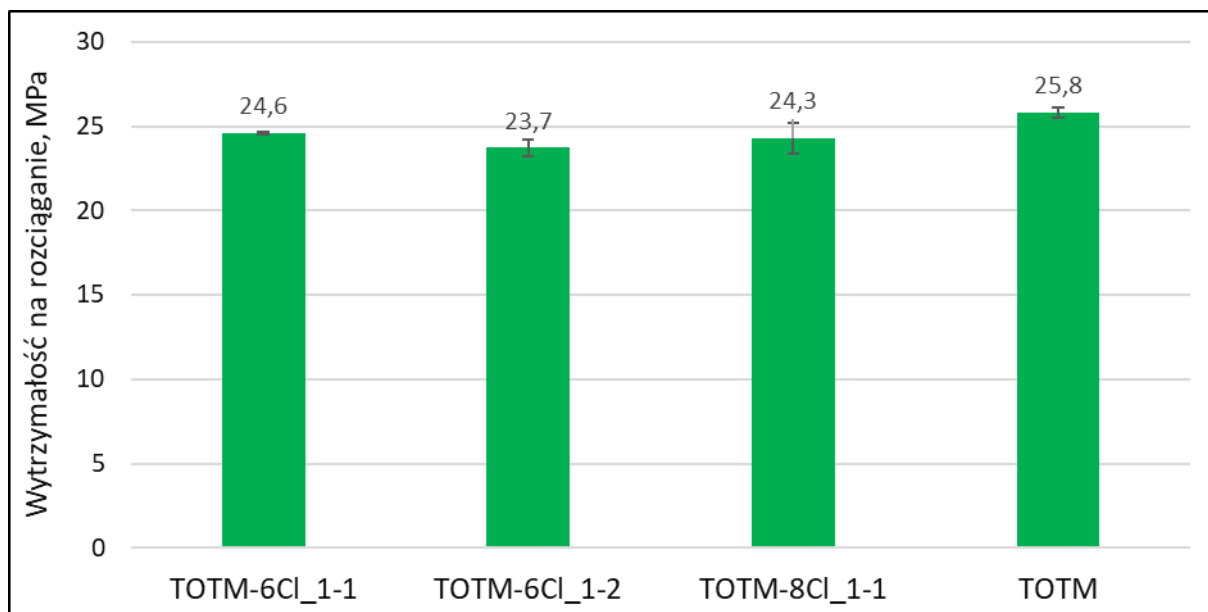
5.2.3.2 Badanie właściwości wytrzymałościowych

Wycięte z folii kształtki rozciągano na maszynie wytrzymałościowej aż do zerwania. Z przeprowadzonego badania uzyskano następujące parametry: wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz moduł Younga.

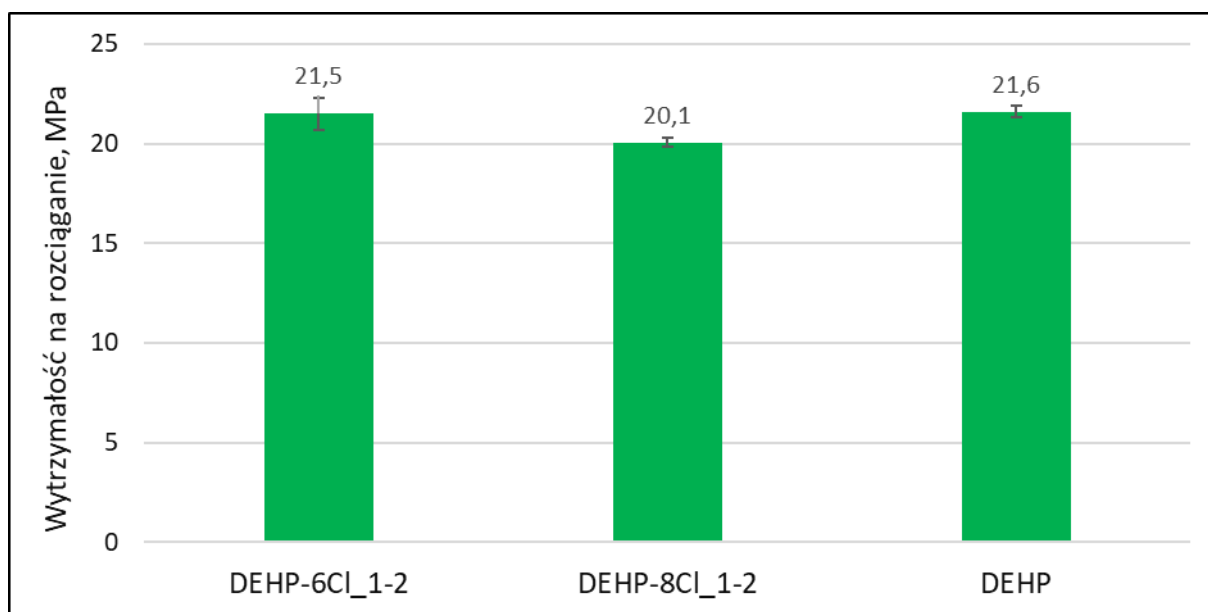
Poniższe rysunki 44-47 przedstawiają uzyskane wartości wytrzymałości na rozciąganie poszczególnych modyfikowanych plastyfikatorów (DEHT, TOTM, DEHP, DBT) oraz odpowiedniego niemodyfikowanego plastyfikatora stosowanego w przemyśle.



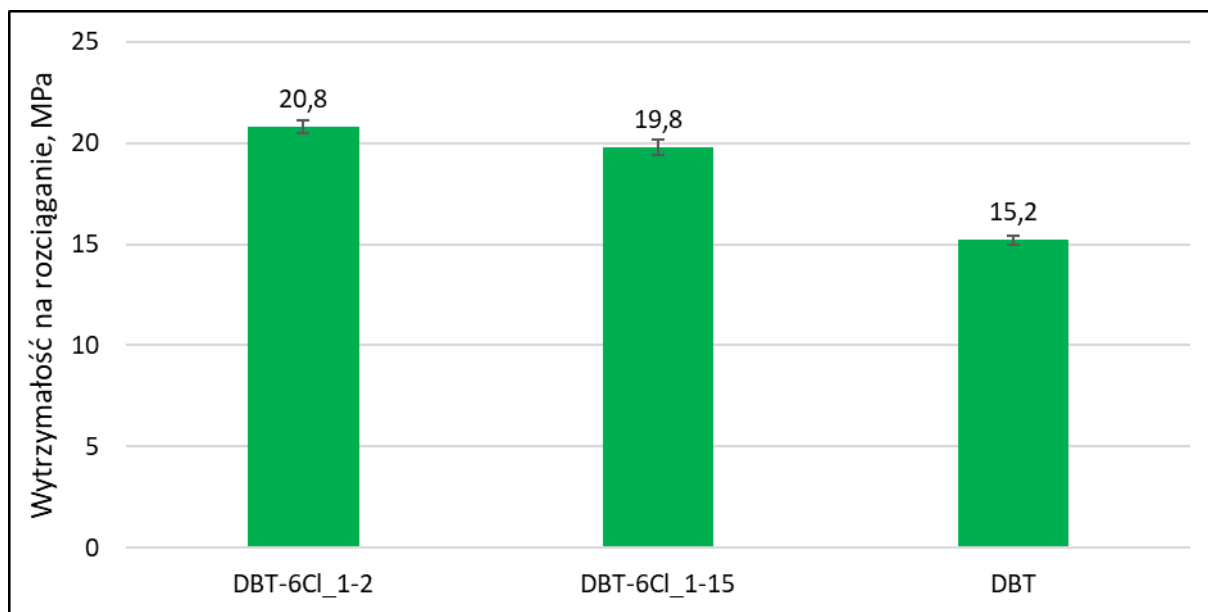
Rysunek 44 Wytrzymałość na rozciąganie folii PCW plastyfikowanej DEHT oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji DEHT chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.



Rysunek 45 Wytrzymałość na rozciąganie folii PCW plastyfikowanej TOTM oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji TOTM chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.



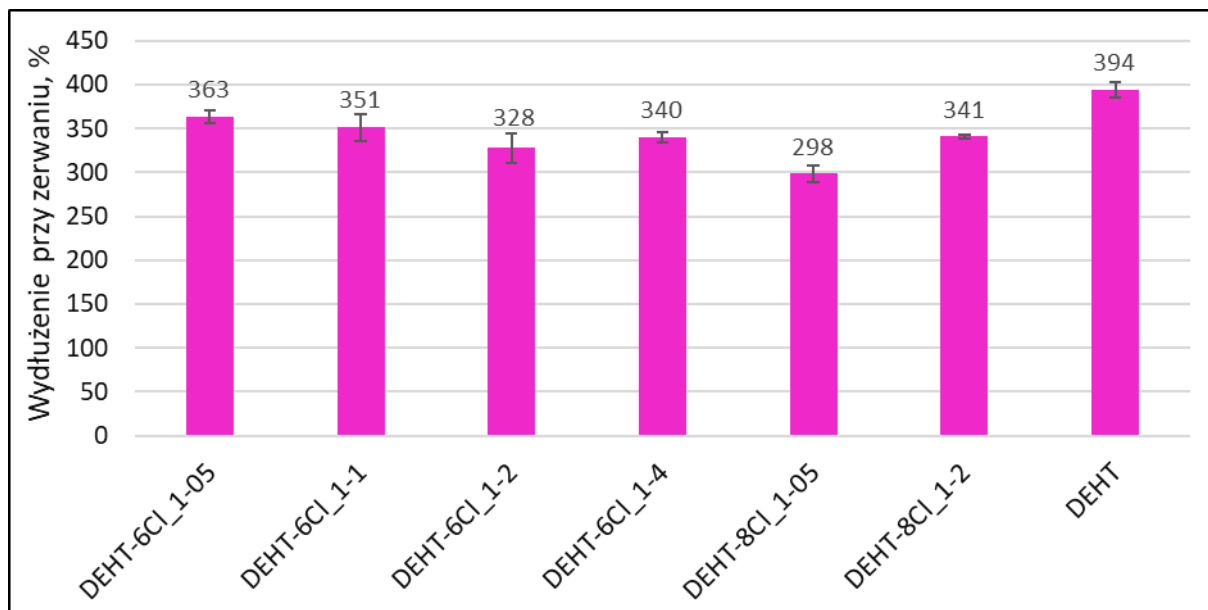
Rysunek 46 Wytrzymałość na rozciąganie folii PCW plastyfikowanej DEHP oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji DEHP chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.



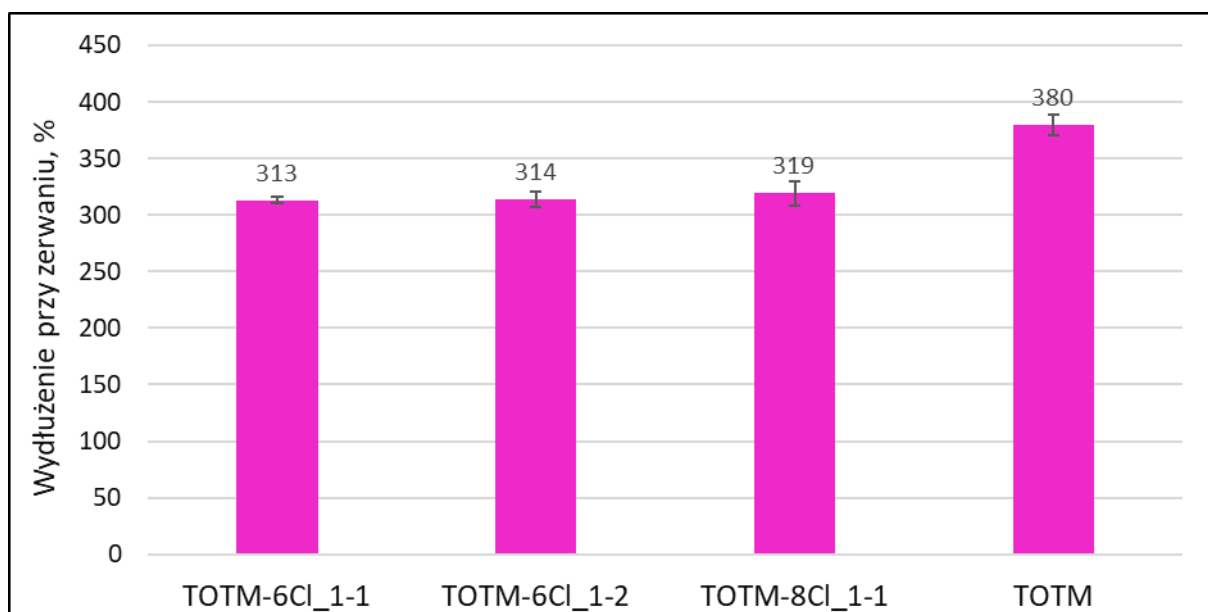
Rysunek 47 Wytrzymałość na rozciąganie folii PCW plastyfikowanej DBT oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji DBT chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.

Wszystkie próbki PCW plastyfikowane modyfikowanymi plastyfikatorami za wyjątkiem modyfikowanych estrów DBT wykazały nieco niższą wytrzymałość na rozciąganie niż plastyfikowane przemysłowo stosowanym niemodyfikowanym ich odpowiednikiem. Wyznaczone różnice są niewielkie i w większości mieszczą się w zakresie błędu pomiarowego. W przypadku modyfikacji DBT 6-chloroheksan-1-olem plastyfikacja PCW mieszaninami zawierającymi estry z atomami chloru w strukturze spowodowała podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie. Spowodowane może być to większą długością łańcucha w podstawionych estrach. Wyniki wskazują, że modyfikacja badanych plastyfikatorów polegająca na transestryfikacji mającej na celu wprowadzenie atomów chloru do cząsteczki w większości przypadków nie wpłynęła znacząco na wytrzymałość na rozciąganie tworzywa zawierającego modyfikowane plastyfikatory, co jest zgodne z celem i założeniami projektu badawczego dotyczącymi uzyskania nowych plastyfikatorów o ograniczonej migracji z tworzywa bez pogorszenia pozostałych właściwości plastyfikowanego PCW.

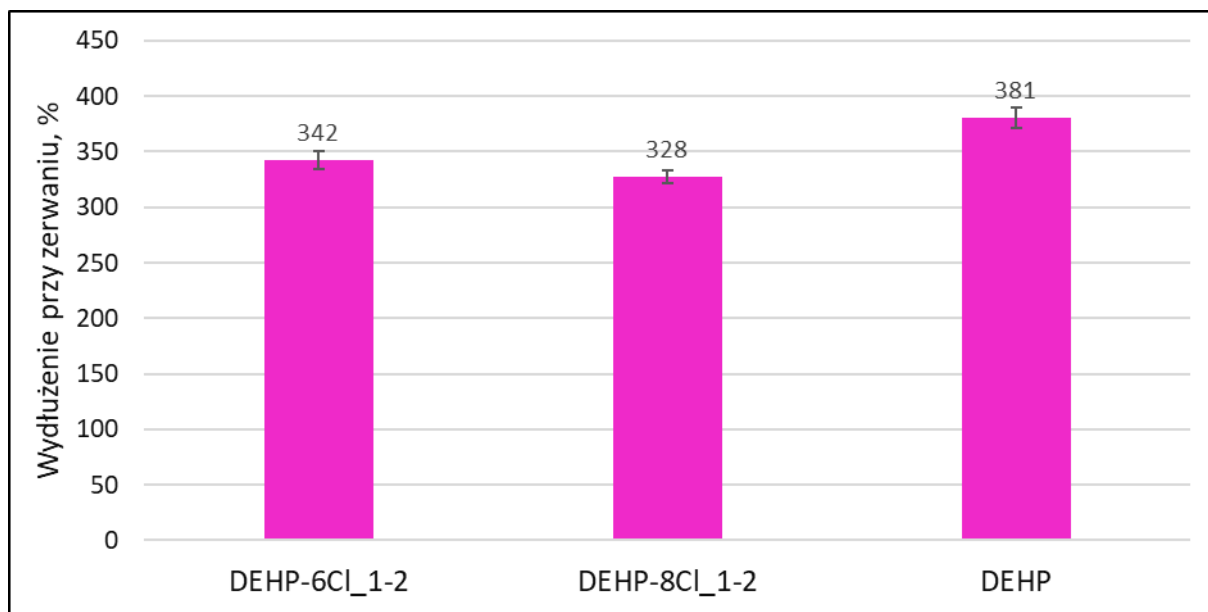
Poniższe wykresy (rysunki 48-51) przedstawiają wartości wydłużenia przy zerwaniu opisywanych tworzyw.



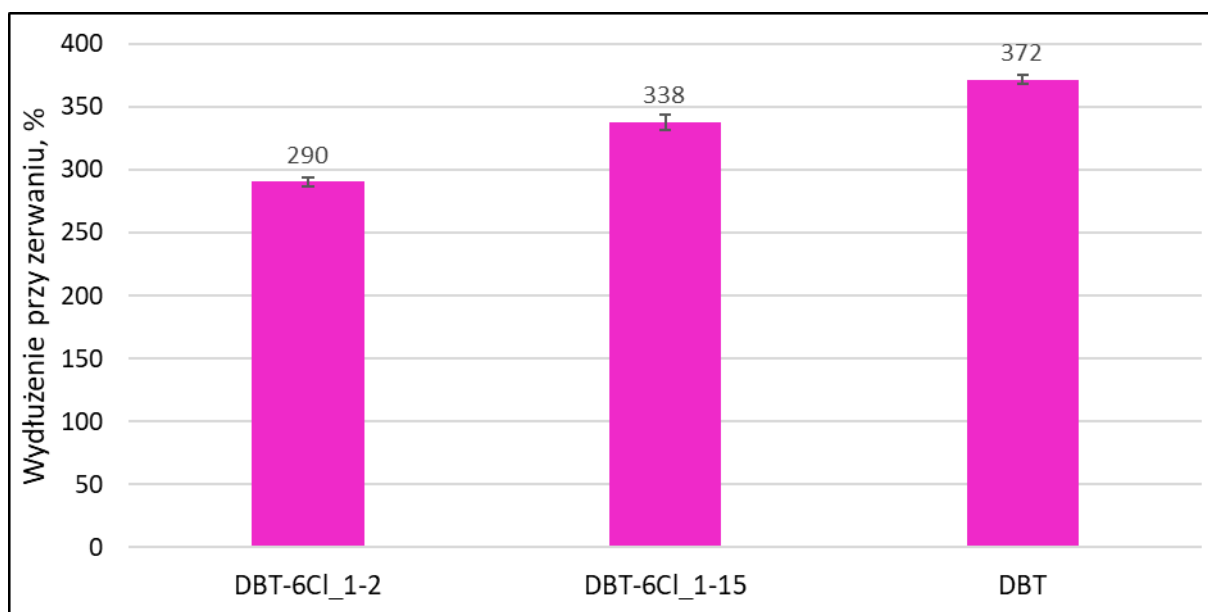
Rysunek 48 Wydłużenie przy zerwaniu folii PCW plastyfikowanej DEHT oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji DEHT chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.



Rysunek 49 Wydłużenie przy zerwaniu folii PCW plastyfikowanej TOTM oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji TOTM chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.



Rysunek 50 Wydłużenie przy zerwaniu folii PCW plastyfikowanej DEHP oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji DEHP chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.

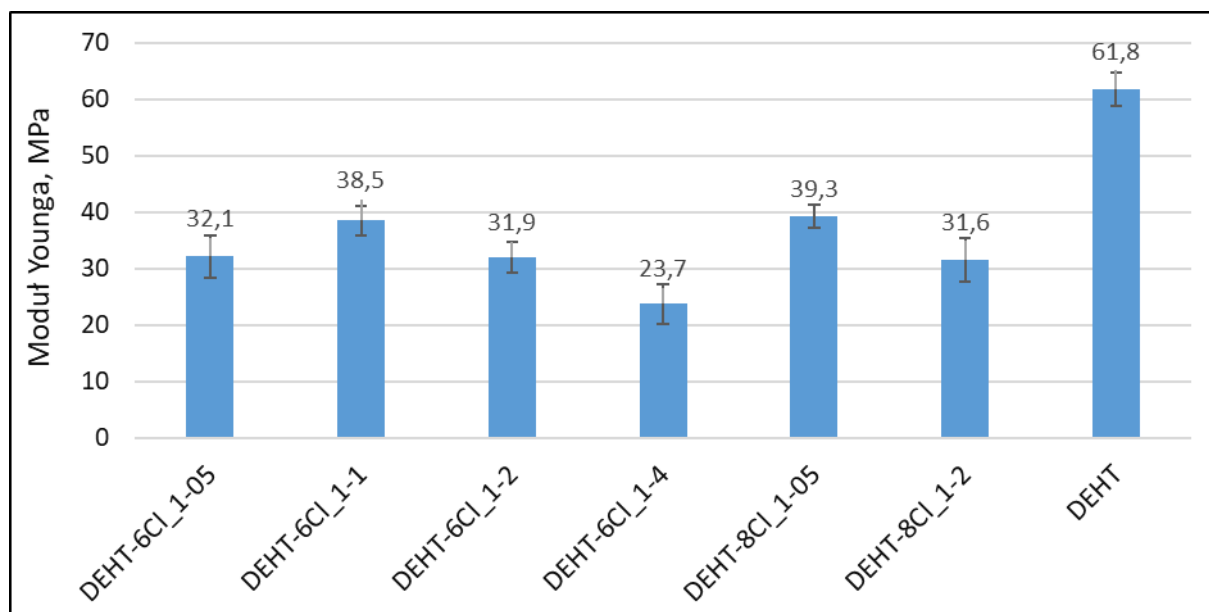


Rysunek 51 Wydłużenie przy zerwaniu folii PCW plastyfikowanej DBT oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji DBT chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.

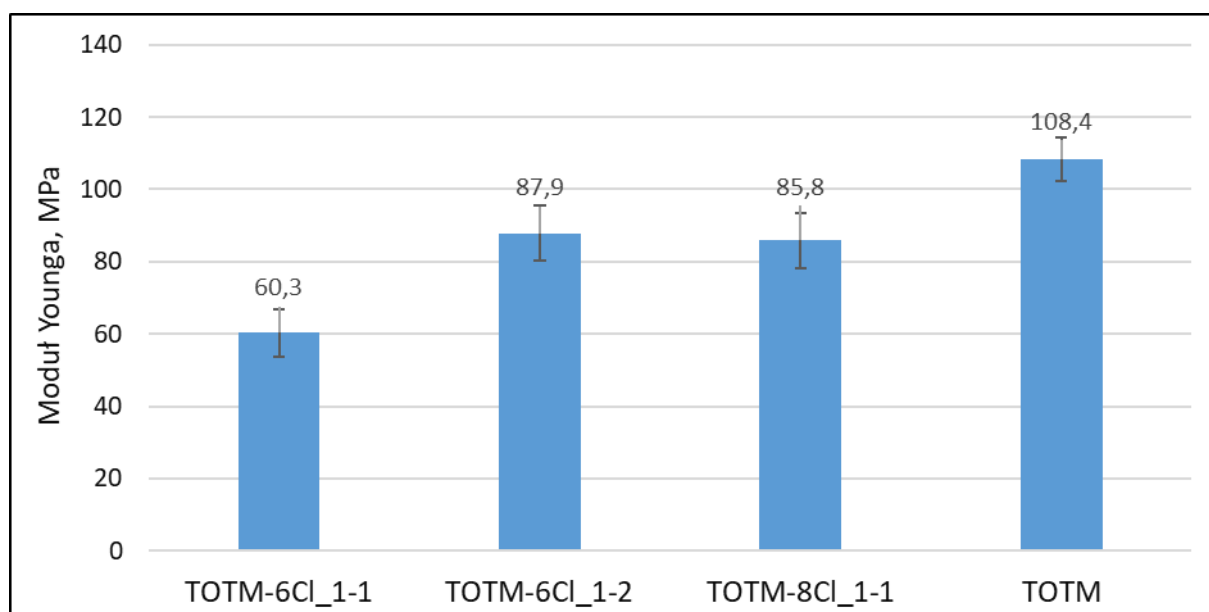
Próbki tworzywa z modyfikowanymi plastyfikatorami wykazywały niższe wydłużenie przy zerwaniu niż z niemodyfikowanymi plastyfikatorami DEHT, TOTM, DEHP i DBT. Różnice wynoszą od kilku do około 100 punktów procentowych (DEHT modyfikowany 8-chlorooktan-1-olem w stosunku 1 : 0,5). Powodem tego mogą być silniejsze oddziaływania atomu chloru obecnego w cząsteczce plastyfikatora z łańcuchami polimeru. Łańcuchy alkilowe obecne w opisywanych estrach niemodyfikowanych pełnią rolę separatorów łańcuchów ze względu na charakter niepolarny tych elementów struktury. Wprowadzenie chlorowanych łańcuchów alkoholowych zmniejsza udział części niepolarnych

w plastyfikatorze, co może wpłynąć na obniżenie wartości wydłużenia przy zerwaniu. W większości przypadków różnice nie są jednak znaczące.

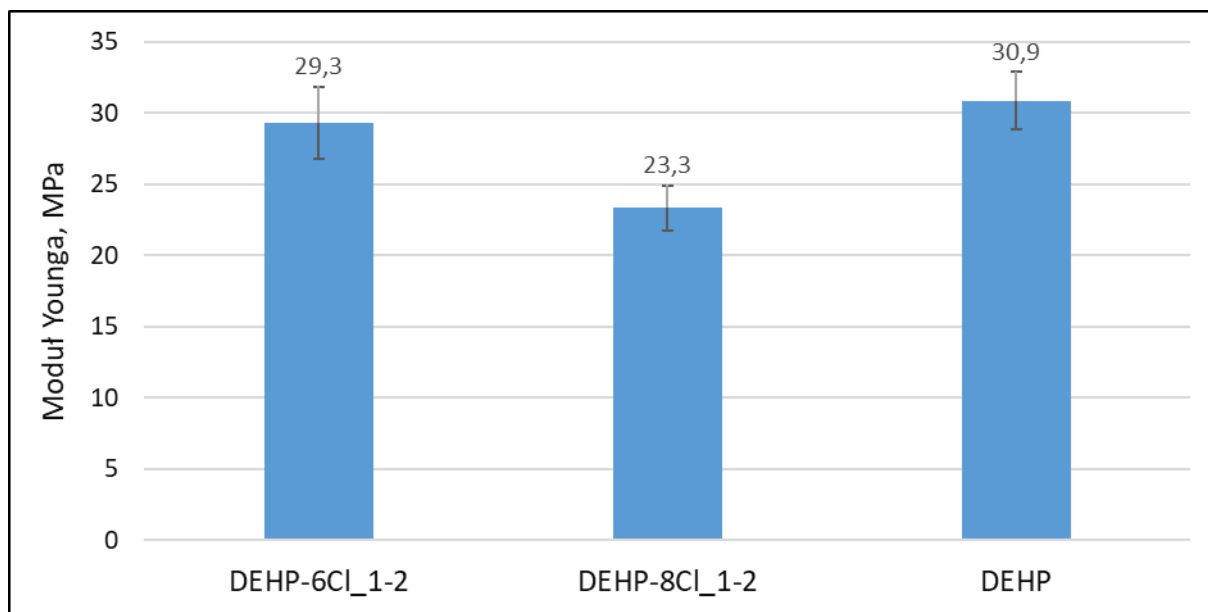
Trzecim badanym parametrem wytrzymałościowym był moduł Younga. Jest to parametr najlepiej charakteryzujący plastyfikowane tworzywo, gdyż uwzględnia zależność wytrzymałości próbki i jej wydłużenia¹³⁴. Uzyskane wyniki badań modułu Younga przedstawiono na wykresach (rysunki 52-55)



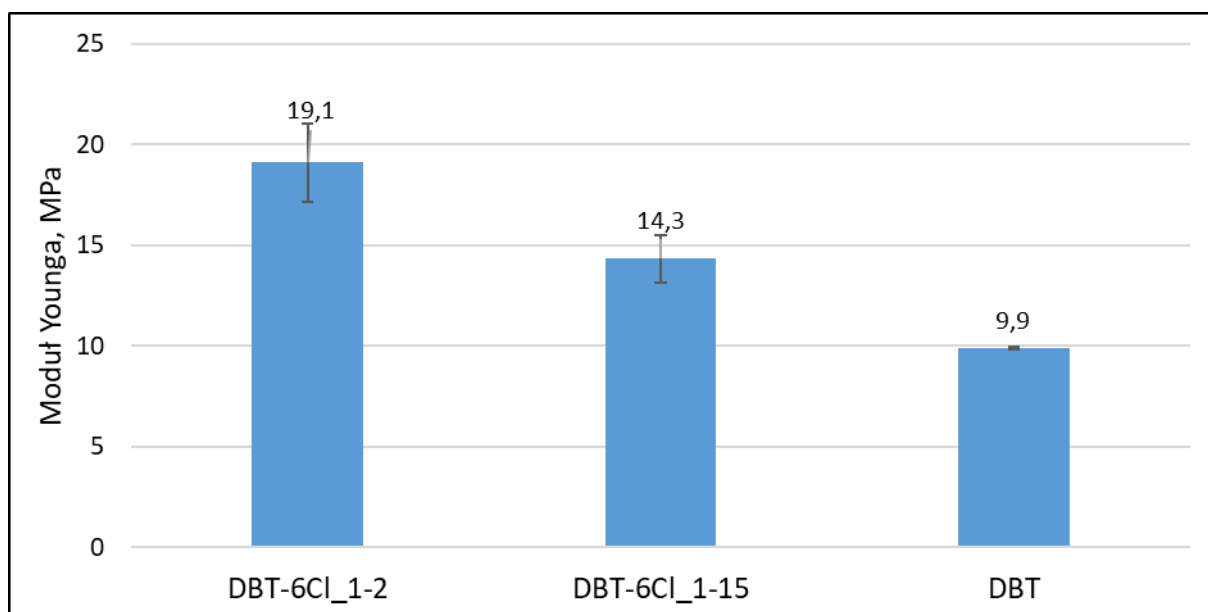
Rysunek 52 Moduł Younga folii PCW plastyfikowanej DEHT oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji DEHT chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.



Rysunek 53 Moduł Younga folii PCW plastyfikowanej TOTM oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji TOTM chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.



Rysunek 54 Moduł Younga folii PCW plastyfikowanej DEHP oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji DEHP chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.



Rysunek 55 Moduł Younga folii PCW plastyfikowanej DBT oraz mieszaninami estrów uzyskanymi na drodze modyfikacji DBT chloroalkoholami. Szybkość rozciągania 50 mm/min, głowica pomiarowa 100 N.

W większości przypadków tworzywa z nowymi, modyfikowanymi plastyfikatorami wykazały niższy moduł Younga niż plastyfikatory bez modyfikacji, co wskazuje, że elastyczność tworzyw została poprawiona dzięki wprowadzeniu atomów chloru do cząsteczek plastyfikatora. W przypadku modułu Younga tworzyw plastyfikowanych modyfikowanymi estrami DBT, podobnie jak przy badaniu wytrzymałości na rozciąganie, osiągnięta wartość dla próbek PCW z nowymi plastyfikatorami jest wyższa. Wynika to z różnic w długości łańcucha alkilowego w estrach oraz silniejszych oddziaływaniach polarnego atomu chloru obecnego w cząsteczce modyfikowanego plastyfikatora.

Istotny wpływ na właściwości mechaniczne tworzyw z nowymi plastyfikatorami miała ich czystość. Pozostałości alkoholi, które nie zostały oddestylowane, wpływały plastyfikująco na układ, ale prawdopodobnie nie zostały odparowane podczas suszenia folii w suszarce próżniowej. Potwierdzeniem tego, jest analiza składu chemicznego n-heksanu po badaniach migracji, w którym odnotowuje się znaczne ilości alkoholi. Największe trudności napotkano podczas prób oddestylowania 8-chlorooktan-1-olu, przez co mieszaniny estrów modyfikowane tym alkoholem zawierały większe ilości zanieczyszczeń w postaci nieprzereagowanego alkoholu. Na powyższych wykresach można zauważyć w większości przypadków niższe (w porównaniu do analogicznych, a więc otrzymanych w reakcji z tym samym stosunkiem molowym reagentów, estrów powstałych w reakcji transestryfikacji 6-chloroheksan-1-olem) wartości badanych parametrów w tworzywach, prawdopodobnie ze względu na obecność wolnych alkoholi (ok. 4 do 6,5 %) w mieszaninie plastyfikującej.

5.2.3.3 Badanie stabilności termicznej

Badanie stabilności termicznej przeprowadzono metodą termogravimetryczną. Z uzyskanej krzywej zależności ubytku masy od temperatury wyznaczono kilka punktów, na podstawie których porównywano między sobą plastyfikatory: temperaturę początkową przemiany oraz charakterystyczne temperatury, w których ubytek początkowej masy próbki wynosi: 5, 10, 25, 50 i 75 %.

Wyniki badań wszystkich tworzyw z plastyfikatorami modyfikowanymi chloroalkoholami i odpowiadającymi im estrami niemodyfikowanymi zestawiono w tabeli 16.

Plastyfikator	Onset 1, °C	Onset 2, °C	Ubytek 5 %, °C	Ubytek 10 %, °C	Ubytek 25 %, °C	Ubytek 50 %, °C	Ubytek 75 %, °C
DEHT-6Cl_1-05	287,1	431,4	255,9	277,2	299,0	315,1	351,6
DEHT-6Cl_1-1	287,0	430,2	259,5	278,6	302,1	319,0	389,0
DEHT-6Cl_1-2	285,0	424,2	406,4	417,6	436,2	457,6	477,6
DEHT-6Cl_1-4	288,2	425,4	407,0	417,0	435,0	457,7	477,2
DEHT-8Cl_1-05	276,0	434,0	413,6	424,7	441,7	459,7	477,8
DEHT-8Cl_1-2	292,0	431,8	408,7	419,0	438,7	458,1	477,8
DEHT	273,4	421,9	257,7	271,5	290,2	309,0	345,8

TOTM-6Cl_1-1	294,1	436,5	277,2	293,8	308,9	329,6	382,2
TOTM-6Cl_1-2	290,7	434,5	427,8	433,2	445,1	462,8	480,7
TOTM-8Cl_1-1	294,5	434,5	408,0	416,9	436,5	457,3	477,3
TOTM	290,1	422,4	274,6	289,1	306,1	324,4	362,0
DEHP-6Cl_1-2	285,2	428,0	230,1	246,9	273,6	297,2	304,6
DEHP-8Cl_1-2	285,4	435,2	420,3	428,6	443,9	460,2	478,5
DEHP	268,7	427,2	243,4	259,6	282,4	299,5	355,4
DBT-6Cl_1-15	285,2	425,8	241,7	260,7	288,3	300,9	312,4
DBT-6Cl_1-2	286,4	431,2	408,1	425,8	437,8	451,2	466,9
DBT	256,3	432,5	206,1	228,3	260,7	288,1	343,8

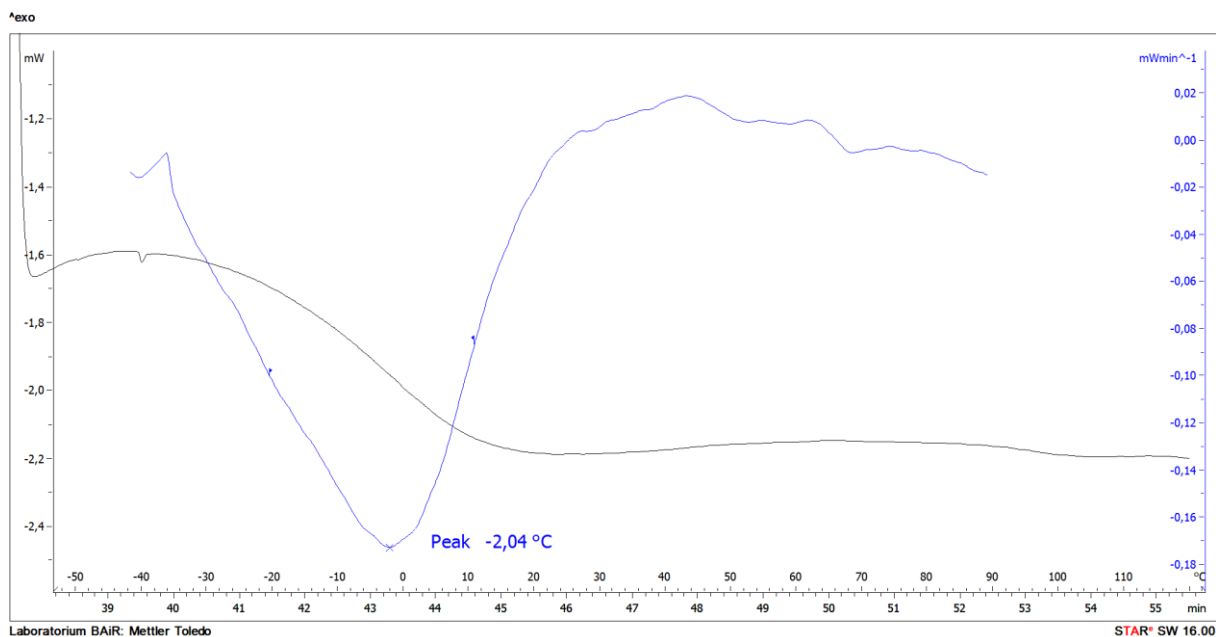
Tabela 16 Wartości temperatury początkowej przemian (onset 1 i onset 2) oraz temperatury charakterystyczne, w których ubytek masy wynosi 5, 10, 25, 50 i 75 % próbek przygotowanych z modyfikowanymi plastyfikatorami i ich niemodyfikowanymi odpowiednikami.

Folie wylwane z roztworu plastyfikowane nowymi plastyfikatorami z atomami chloru w strukturze w badaniu punktu początkowego pierwszego etapu ubytku masy (onset 1) wykazywały wyższe wartości temperatury niż ich niemodyfikowane odpowiedniki, co wskazuje na ich lepszą stabilność termiczną. W przypadku drugiego etapu ubytku masy wyższe punkty początkowe (onset 2) uzyskano w badaniu wszystkich folii plastyfikowanych plastyfikatorami uzyskanymi poprzez modyfikację struktury chloroalkoholami za wyjątkiem estrów uzyskanych na drodze modyfikacji DBT (w tym przypadku wartość temperatury onset 2 jest wyższa dla folii z plastyfikatorem niemodyfikowanym). Różnice wartości obu parametrów są jednak niewielkie.

Wartości temperatury, w których nastąpiły ubytki masy o określonej wartości procentowej próbki wziętej do badania różnią się między sobą. Powodem tego mogą być zanieczyszczenia próbek lub pozostałości THF-u w folii, które usunięto w początkowym etapie grzania obserwując ubytek masy. W większości wyników wartości te są jednak wyższe w przypadku badania folii z modyfikowanymi plastyfikatorami niż z ich niemodyfikowanymi odpowiednikami, co również jest potwierdzeniem lepszej stabilności termicznej nowych plastyfikatorów. Zgodnie z celem projektu modyfikacja chemiczna komercyjnych plastyfikatorów w celu ograniczenia ich modyfikacji z tworzywa nie wpłynęła na pogorszenie stabilności termicznej tworzyw.

5.2.3.4 Badanie temperatury zeszklenia

Metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej wyznaczono temperaturę zeszklenia tworzywa. Przykładowy termogram DSC przedstawiający tylko drugi cykl grzania dla folii PCW plastyfikowanej DEHT-6Cl_1-4 pokazano na rysunku 56. Kolorem niebieskim zaznaczono pierwszą pochodną krzywej, której ekstremum przyjęto jako temperaturę zeszklenia. Wyniki analizy DSC wszystkich badanych tworzyw zestawiono w tabeli 15.



Rysunek 56 Zależność zmian przepływu ciepła od temperatury próbki PCW plastyfikowanej DEHT-6Cl_1-4

Plastyfikator użyty do przygotowania tworzywa	Temperatura zeszklenia, °C
DEHT-6Cl_1-0,5	-8,4
DEHT-6Cl_1-1	-5,4
DEHT-6Cl_1-2	-5,0
DEHT-6Cl_1-4	-2,0
DEHT-8Cl_1-0,5	-9,3
DEHT-8Cl_1-2	-3,8
DEHT	-14,4
TOTM-6Cl_1-1	-2,2
TOTM-6Cl_1-2	1,3
TOTM-8Cl_1-1	-3,4
TOTM	-8,1

DEHP-6Cl_1-2	-9,1
DEHP-8Cl_1-2	-3,5
DEHP	-9,5
DBT-6Cl_1-1,5	-1,0
DBT-6Cl_1-2	-0,4
DBT	-8,3

Tabela 17 Wartości temperatury zeszklenia tworzyw z modyfikowanymi plastyfikatorami i ich niemodyfikowanymi odpowiednikami.

Temperatura zeszklenia wszystkich badanych tworzyw była wyższa niż tworzyw z niemodyfikowanymi plastyfikatorami. Oznacza to nieco słabszą efektywność plastyfikacji poprzez zmniejszenie ilości niepolarnych łańcuchów alkilowych w cząsteczce plastyfikatora, które ograniczają tworzenie interakcji łańcuch-łańcuch w polimerze odpowiedzialnych za twardość i sztywność materiału. Wyniki te pokrywają się z opisanymi wcześniej, nieco obniżonymi, wartościami wydłużenia przy zerwaniu. Wpływ na temperaturę zeszklenia tworzywa ma głównie zawartość estrów, które uległy podstawieniu chloroalkoholem. W przypadku DEHP, gdzie wydajność (zawartość procentowa estrów mono- i dipodstawionych) była najniższa, temperatura zeszklenia tworzywa z DEHP-6Cl_1-2 (-9,1 °C) jest niewiele niższa od tworzywa z czystym DEHP. Zależność tę dobrze obrazują wartości temperatury zeszklenia pochodnych estrów DEHT otrzymanych w wyniku reakcji transestryfikacji w różnych stosunkach molowych substratów, co pozwoliło na otrzymanie mieszanin estrów o różnej zawartości estrów podstawionych. Najniższą wartość temperatury zeszklenia uzyskano w przypadku estru DEHT-6Cl_1-05, natomiast najwyższą w przypadku DEHT-6Cl_1-4.

5.2.4 Podsumowanie

Badania procesu transestryfikacji z użyciem nierozgałęzionych chloroalkoholi pokazały możliwość sterowania tym procesem poprzez użycie różnych proporcji substratów oraz różnych czasów reakcji. Z punktu widzenia produkcji przemysłowej, reakcja jest stosunkowo prosta. Składa się z etapu syntezy oraz etapu odparowania nadmiaru alkoholi. Czas reakcji jest bardzo krótki. Stosunkowo wysokie stopnie przereagowania układu zanotowano już po 0,5 h reakcji, brak natomiast danych, jak układ reaguje w krótszym czasie. Stan równowagi części reakcji został ustalony nawet po 1 h czasu reakcji.

Przeprowadzone badania aplikacyjne modyfikowanych estrów jako plastyfikatorów PCW pozwoliły na wyznaczenie podstawowych parametrów do oceny ich efektywności plastyfikacji i trwałości w tworzywie. Z zsyntezowanych związków przygotowano folie wylewane z roztworu THF-u, które już po wstępnym odparowaniu rozpuszczalnika pozytywnie oceniono pod względem transparentności oraz braku oznak wypacania się plastyfikatora na powierzchni filmu. Zgodnie z założeniami plastyfikatory te wykazały istotnie ograniczoną (w porównaniu do estrów bez modyfikacji) migrację do n-heksanu, co było głównym celem pracy. Wprowadzenie atomów chloru do cząsteczek plastyfikatora nie wpłynęło istotnie na właściwości wytrzymałościowe tworzywa. Uzyskano niższe wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu, niższy był też jednak moduł Younga badanych materiałów w porównaniu z estrami bez modyfikacji. Stabilność termiczna tworzyw z modyfikowanymi plastyfikatorami była w większości przypadków lepsza niż tworzyw z ich niemodyfikowanymi odpowiednikami, jednak różnice te były niewielkie. Temperatura zeszklenia tworzyw z nowymi plastyfikatorami była wyższa niż z odpowiadającymi im plastyfikatorami bez modyfikacji, co sugeruje gorszą wydajność plastyfikacji. Przeprowadzone badania sugerują, że nowe plastyfikatory o ograniczonej migracji mogą znaleźć zastosowanie w obszarach o restrykcyjnych wymaganiach dotyczących uwalniania plastyfikatora z tworzywa, jednak wskazane jest, aby materiały przeznaczone były do użytkowania w miejscach, gdzie temperatura otoczenia jest dodatnia, ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę zeszklenia.

Ze względu na zainteresowanie Grupy Azoty ZAK S.A. produkcją opisanych związków, dla wybranych układów przeprowadzono przeskalowanie procesu transestryfikacji, przygotowano tworzywa metodą klasyczną i przeprowadzono standardowe badania aplikacyjne wykonywane przez Laboratorium Aplikacyjne Plastyfikatorów należące do Centrum Badawczo-Rozwojowego w Grupie Azoty ZAK S.A. Opis i wyniki badań przedstawiono w części tajnej niniejszej pracy.

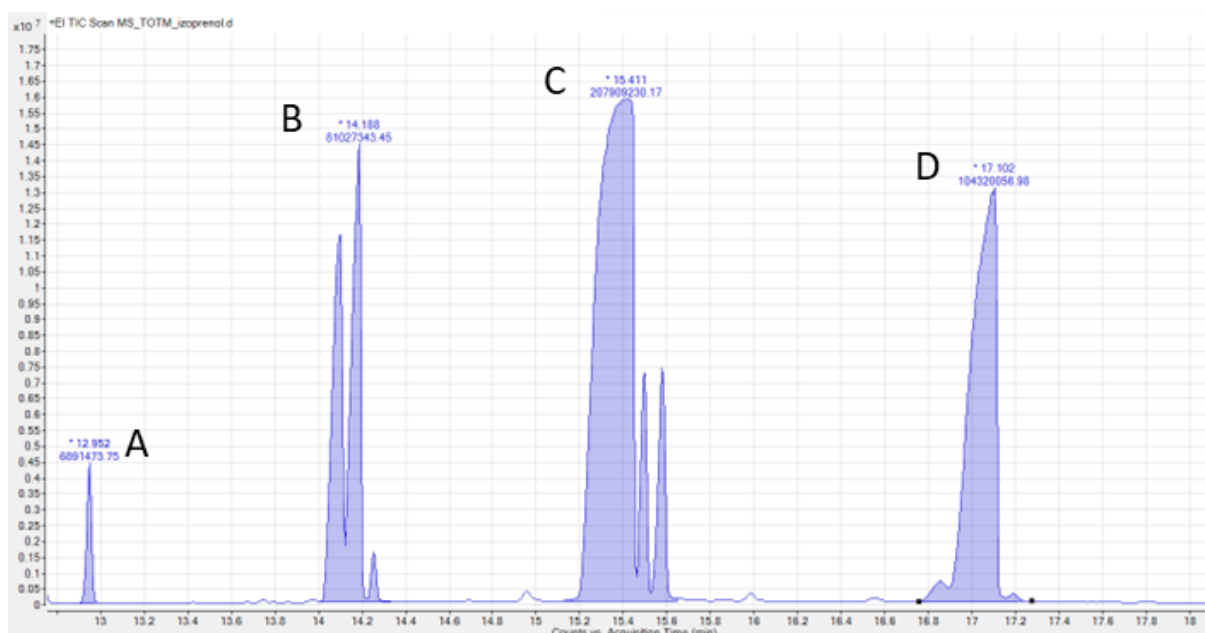
5.3 Nowe plastyfikatory polimeryczne Silplast

5.3.1 Transestryfikacja alkoholami z wiązaniem nienasyconym

Sposoby syntezy estrów zawierających w budowie wiązanie nienasycone są wymagające ze względu na możliwość reakcji ubocznej w postaci addycji do wiązania

nienasyconego np. cząsteczki wody. Z tego względu w celu otrzymania zaprojektowanych estrów przeprowadzono reakcje transestryfikacji (zamiast estryfikacji), a jako katalizatory użyto głównie związki cynoorganiczne.

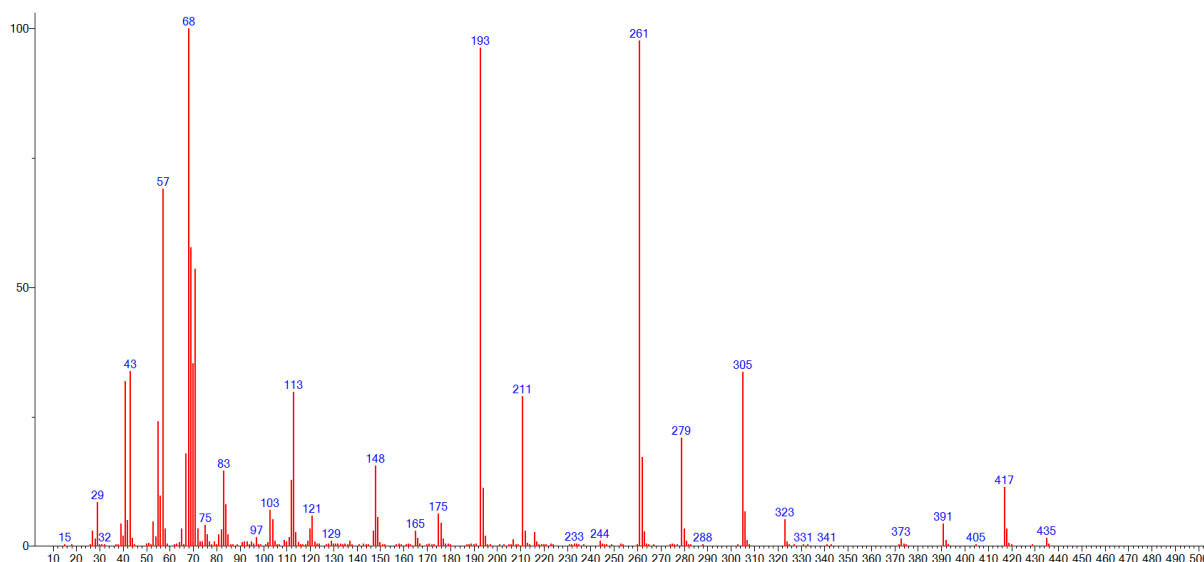
W celu potwierdzenia struktury estrów zawartych w mieszaninie otrzymanej w wyniku reakcji transestryfikacji wyniki porównano z danymi spektralnymi znajdującymi się w bibliotece NIST lub poprzez analizę jonów fragmentacyjnych i odpowiadających im sygnałów. Na rysunku 57 przedstawiono fragment widma GC TOTM modyfikowanego izoprenolem.



Rysunek 57 Fragment widma GC zawierający piki pochodzące od estrów znajdujących się w mieszaninie plastyfikującej otrzymanej w wyniku reakcji TOTM z izoprenolem.

Widmo masowe związku z piku D (czas retencji: 17,102 min) pochodzi od nieprzereagowanego TOTM, co, podobnie jak w podrozdziale 5.2.1, potwierdzono na podstawie porównania z widmem masowymi tego związku zawartym w bazie NIST.

Widmo masowe związków oznaczonych na chromatogramie jako C (czas retencji: 15,411 min) przedstawiono na rysunku 58 i na podstawie analizy jonów fragmentacyjnych przypisano do następujących izomerów: trimelitan 1,2-bis(2-etyloheksylu)-4-izoprenylu (rysunek 61), trimelitan 2,4-bis(2-etyloheksylu)-1-(6-izoprenylu), trimelitan 1,4-bis(2-etyloheksylu)-2-(izoprenylu).



Rysunek 58 Widmo MS pochodzące od piku, który na chromatogramie na rysunku 57 oznaczono jako C.

Na widmie na rysunku 58 widoczne są charakterystyczne piki przy $m/z = 113$, $m/z = 193$, $m/z = 211$ i $m/z = 305$ zawierające rdzeń aromatyczny i fragmenty zawierające szkielet alkoholu 2-etyloheksylowego, które opisywano już wyżej w przypadku analizy estrów TOTM transestryfikowanych 6-chloroheksan-1-olem (tabela 8 w podrozdz. 5.2.1). Zaobserwowano również intensywne piki $m/z = 261$ oraz $m/z = 279$ odpowiadające strukturze pierścienia aromatycznego z izoprenolem oraz jon $m/z = 68$ odpowiadający jonowi powstającemu poprzez odszczepienie jonu izoprenyloвого. Proponowane wzory strukturalne jonów fragmentacyjnych przedstawiono w tabeli 18.

m/z	Proponowana struktura jonu fragmentacyjnego	Uwagi
68	<chem>CC(=C)C[CH2+]</chem>	Potwierdzenie obecności w strukturze związku grupy izoprenylowej
261		Potwierdzenie obecności w strukturze związku fragmentu pochodzącego od izoprenolu

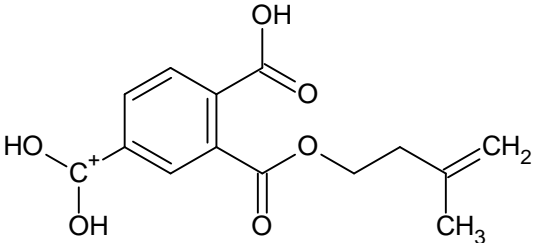
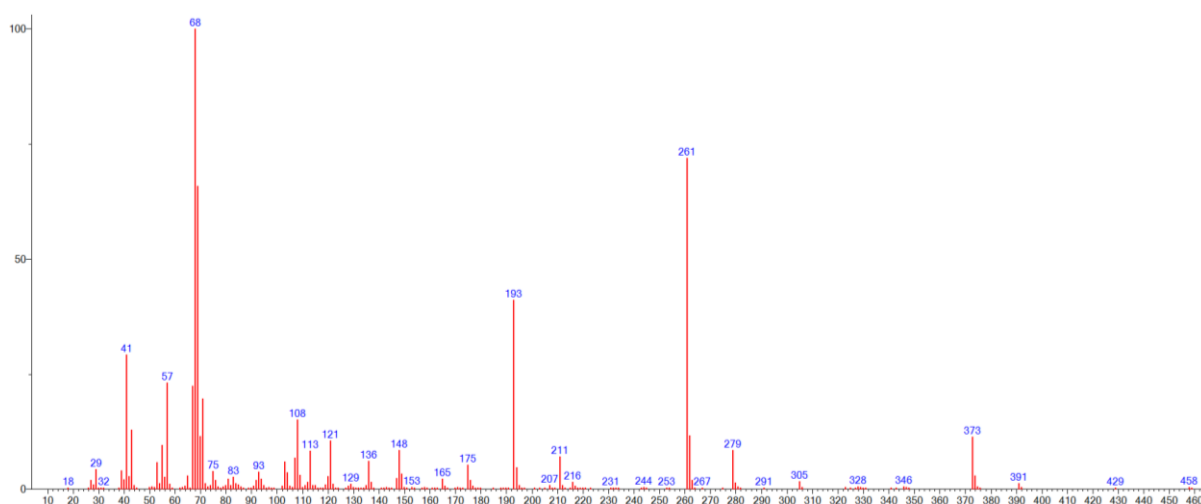
279		Potwierdzenie obecności w strukturze związku fragmentu pochodzącego od izoprenolu
-----	---	--

Tabela 18 Proponowane struktury jonów fragmentacyjnych pochodzące od związków otrzymanych w reakcji transestryfikacji TOTM izoprenolem i odpowiadające im wartości m/z.

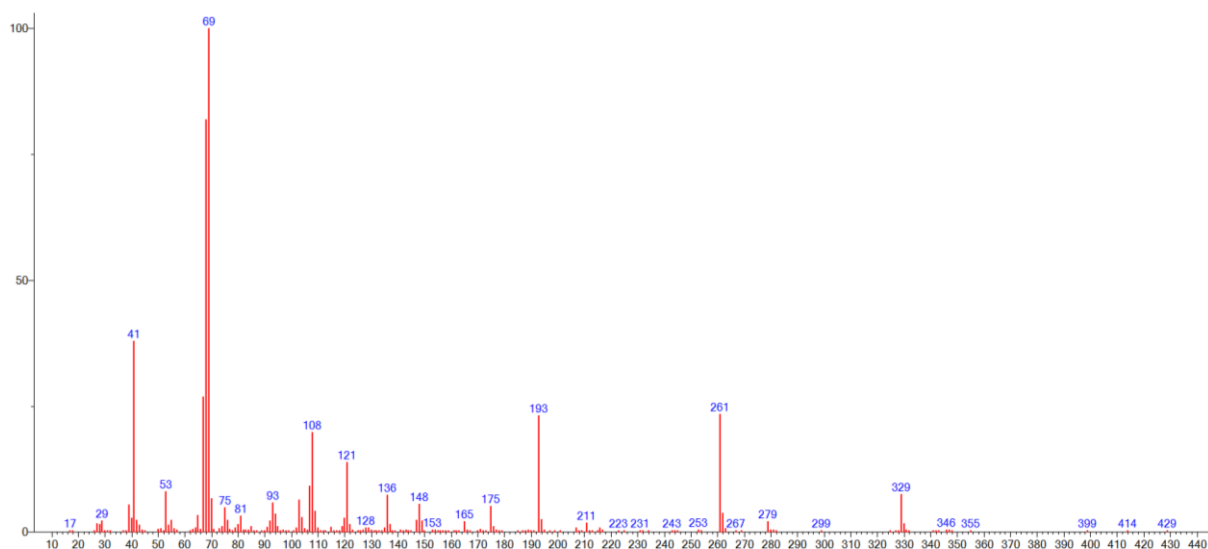
Widmo masowe związków oznaczonych na chromatogramie jako B (czas retencji: 14,188 min) przedstawiono na rysunku 59. Widmo to przypisano następującym izomerom modyfikowanego TOTM: trimelitan 2-(2-etyloheksylu)-1,4-diizoprenylu, trimelitan 4-(2-etyloheksylu)-1,2-diizoprenylu, trimelitan 1-(2-etyloheksylu)-2,4-diizoprenylu (rysunek 61).



Rysunek 59 Widmo MS pochodzące od pików, który na chromatogramie na rysunku 57 oznaczono jako B.

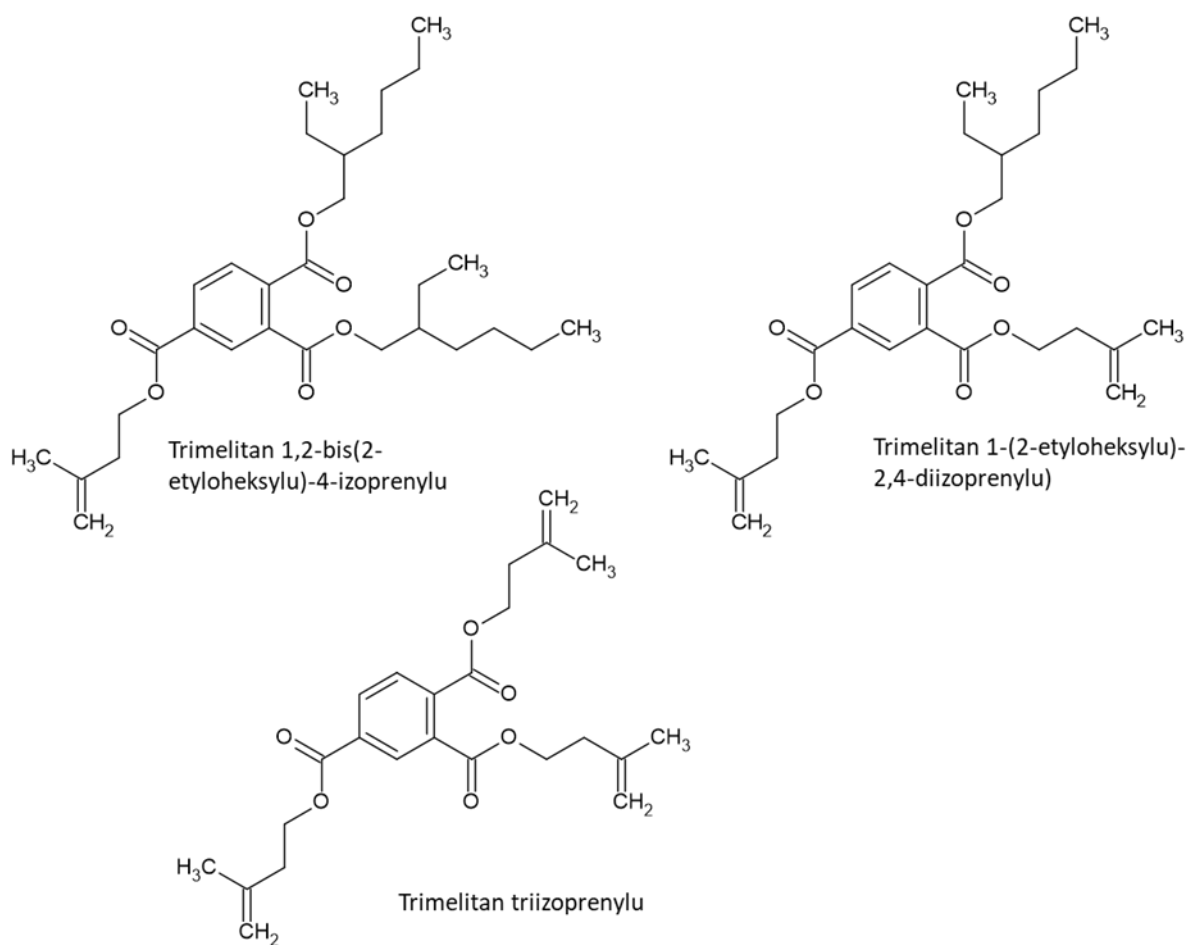
W tym przypadku, podobnie jak przy analizie widma MS pochodzącego od TOTM dipodstawionego 6-chloroheksan-1-olem (podrozdz. 5.2.1), zaobserwowano piki potwierdzające obecność łańcucha izoprenolu w strukturze cząsteczki. Ich intensywność w porównaniu do pików pochodzących od jonów fragmentacyjnych zawierających 2-etyloheksanol jest znacznie wyższa. W przypadku estrów mono- i dipodstawionych obserwuje się rozdział pików na trzy piki pochodzące od izomerów tych związków.

Widmo masowe związku oznaczonego na chromatogramie jako A (czas retencji: 12,952 min) przedstawiono na rysunku 60. Na widmie nie obserwuje się pików $m/z = 305$, co jest dowodem że w badanym związku nie ma estrów 2-etyloheksylu. Pik pochodzi od estru tripodstawionego - trimelitanu triizoprenylu (rysunek 61).



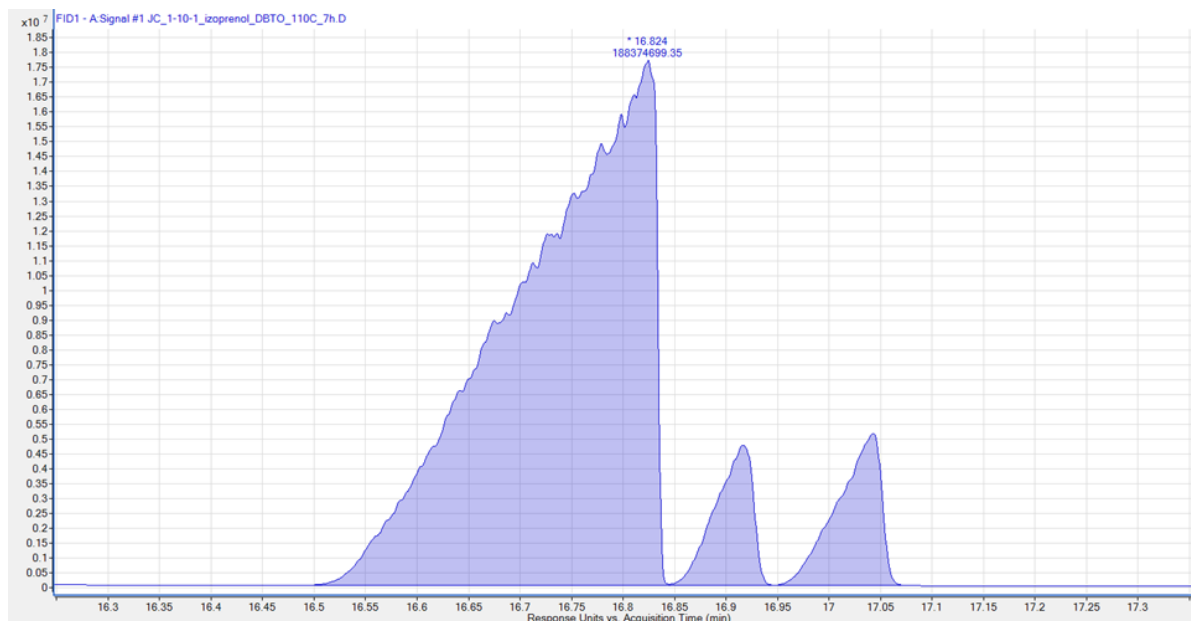
Rysunek 60 Widmo MS pochodzące od pikę, który na chromatogramie na rysunku 57 oznaczono jako A.

Na rysunku 61 przedstawiono przykładowe struktury estrów TOTM: mono-, di- i tripodstawionego izoprenolem.



Rysunek 61 Przykładowe struktury estrów uzyskanych w reakcji TOTM izoprenolem.

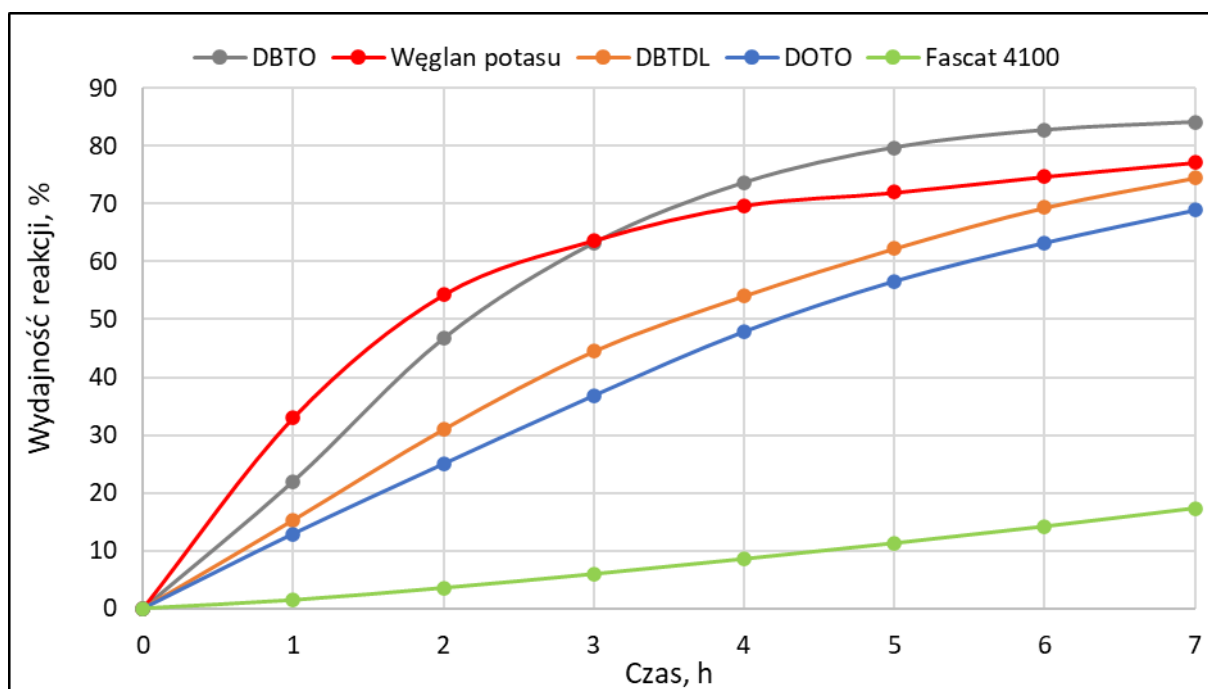
Szacuje się, że ze względu na dostępność steryczną reakcja transestryfikacji TOTM izoprenolem zajdzie głównie w pozycji 4 pierścienia benzenowego.



Rysunek 62 Widmo GC/FID estrów w mieszaninie reakcyjnej TOTM transestryfikowanego izoprenolem.

Na rysunku 62 przedstawione są w powiększeniu piki pochodzące od izomerów estrów TOTM monopodstawionych izoprenolem. Stosunek ich pól powierzchni wynosi 1 : 0,07 : 0,09. Pik o największym polu prawdopodobnie pochodzi od estru podstawionego w pozycji 4, gdzie występuje najmniejsza zawada steryczna. Monopodstawione estry izoprenolem w pozycji 1 i 2 powstają w zbliżonych ilościach. Trzy piki na widmie GC/FID pochodzą również od estrów dipodstawionych ze względu na trzy możliwe kombinacje podstawienia (w pozycji 1 i 2, 1 i 4 oraz 2 i 4 pierścienia aromatycznego). Dwa z sygnałów są silniejsze od trzeciego, co wskazuje, że dwie możliwości podstawienia są lepiej dostępne sterycznie. Prawdopodobnie uprzywilejowane będzie podstawienie w pozycji 1 i 4 oraz 2 i 4.

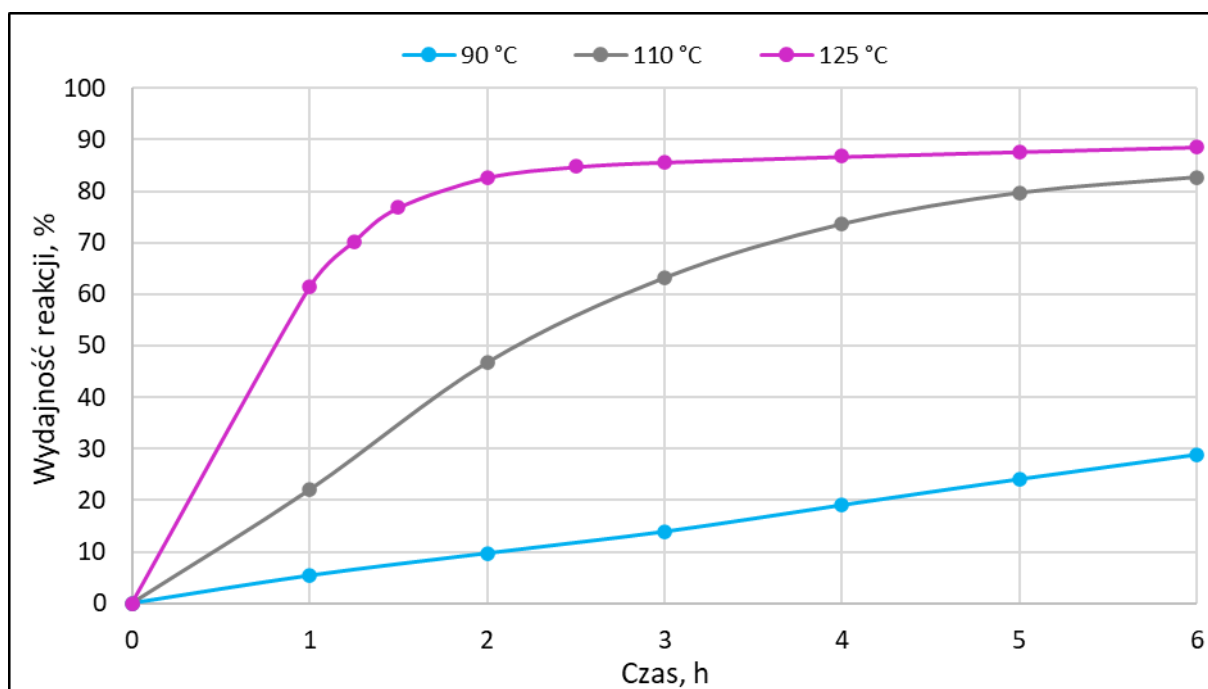
Wpływ rodzaju użytego katalizatora na wydajność reakcji rozumianą jako zawartość procentową estrów, które uległy podstawieniu w jednej, dwóch lub trzech pozycjach estru kwasu trimelitowego izoprenolem analizowano dla następujących katalizatorów: DBTO, DOTO, DBTDL, Fascat 4100 oraz węglan potasu. Co godzinę pobierano próbkę z naczynia reakcyjnego do analizy składu ilościowego mieszaniny. Reakcje prowadzono przez 7 godzin, a otrzymane wyniki zestawiono na wykresie zależności wydajności od czasu (rysunek 63).



Rysunek 63 Zależność wydajności reakcji transestryfikacji TOTM izoprenolem od czasu reakcji i użytego katalizatora. Warunki reakcji: stosunek molowy TOTM : izoprenol = 1 : 10; zawartość katalizatora 0,5 %_{wag.} w stosunku do całej mieszaniny; temp. reakcji 110 °C (reakcja w obecności Fascat 4100 była prowadzona w 125 °C).

Od początku reakcji aż do trzeciej godziny najwyższą wydajność uzyskano stosując węglan potasu. Po tym czasie zauważono znaczny spadek szybkości tej reakcji, a największe wydajności zanotowano w naczyniu reakcyjnym z katalizatorem DBTO. Najniższe wydajności uzyskano stosując jako katalizator Fascat 4100, mimo iż, tak jak inne katalizatory (DBTO, DOTO, DBTDL), jest związkiem cyanoorganicznym. Decydujący wpływ miała tu prawdopodobnie budowa cząsteczki katalizatora. Fascat 4100 jest, w przeciwieństwie do pozostałych katalizatorów cyanoorganicznych, katalizatorem polimerycznym i zwykle stosowany jest do katalizy procesów w wyższych temperaturach (około 200 °C).

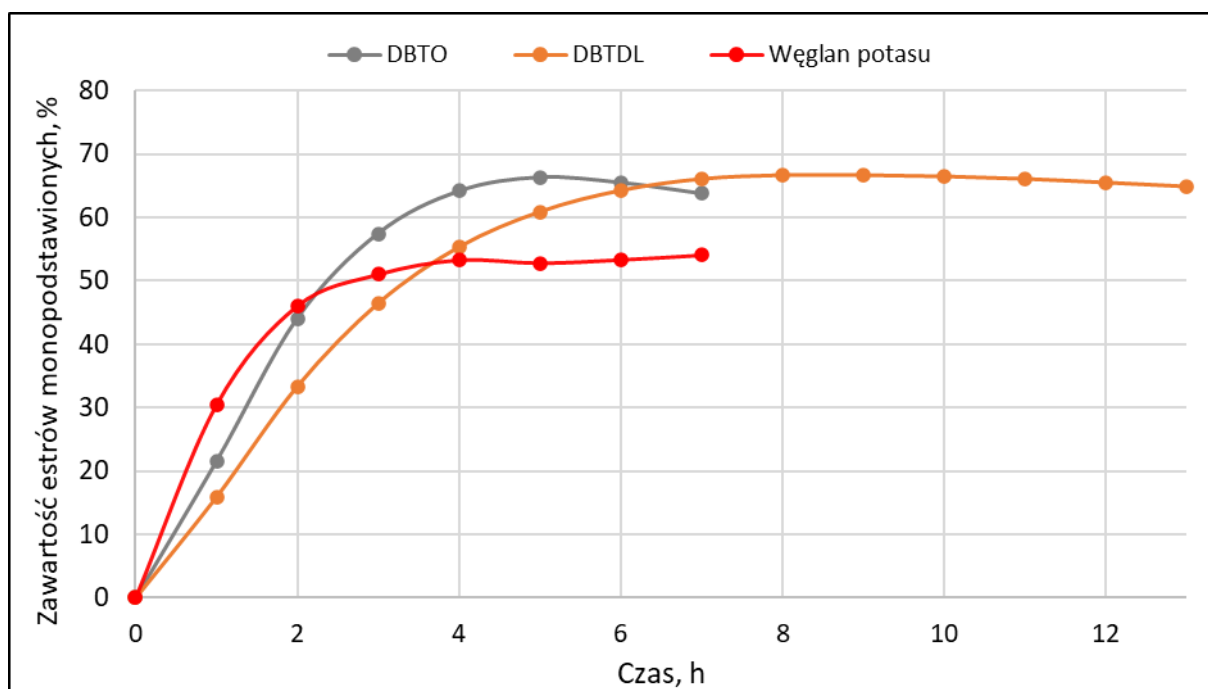
W dalszych badaniach reakcji transestryfikacji TOTM izoprenolem jako katalizator stosowano DBTO. W celu optymalizacji reakcji zbadano wpływ temperatury procesu na wydajność (rysunek 64).



Rysunek 64 Zależność wydajności reakcji transestryfikacji TOTM izoprenolem w obecności katalizatora DBTO od czasu i temperatury. Warunki reakcji: stosunek molowy TOTM : izoprenol = 1 : 10; zawartość katalizatora 0,5 %_{wag.} w stosunku do całej mieszaniny.

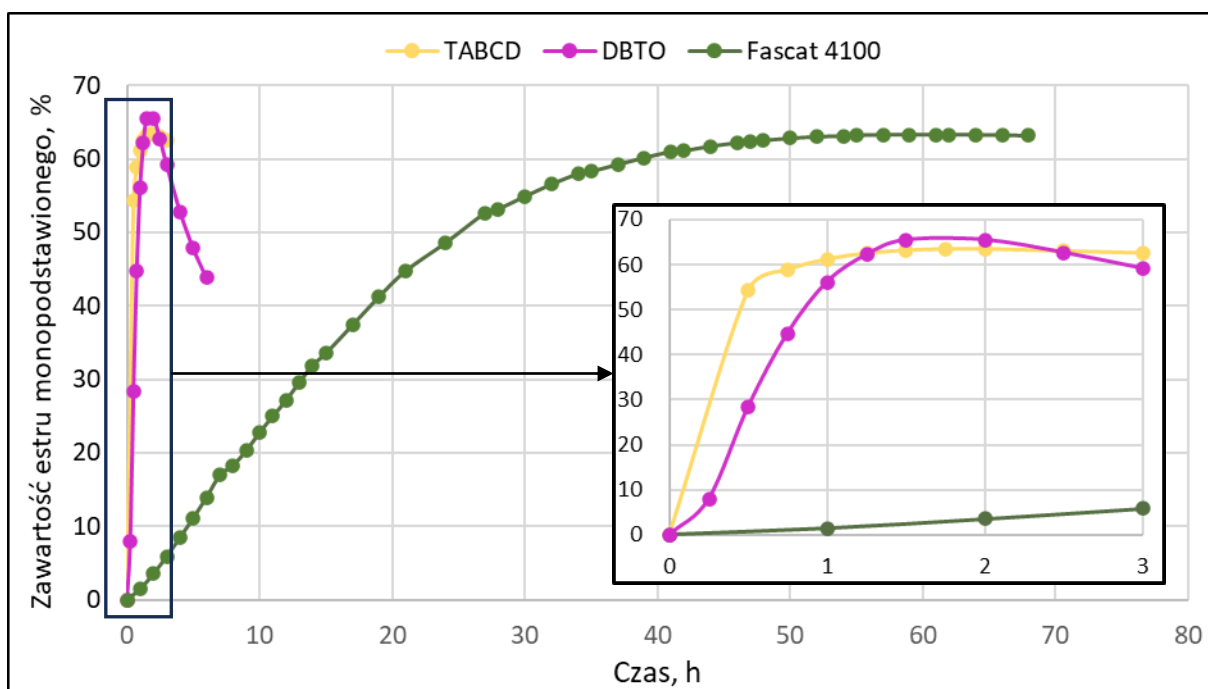
Badanie przeprowadzono w trzech temperaturach: 90, 110 i 125 °C. Stosunek molowy estru do alkoholu wynosił 1 : 10. Katalizator stanowił 0,5 %_{wag.} mieszaniny reakcyjnej. Próbkę do badań wydajności pobierano co godzinę, a reakcję prowadzono 6 godzin. Zgodnie z założeniem prowadzenie reakcji w wyższej temperaturze powodowało uzyskanie wyższych wydajności. Po pierwszej godzinie wydajność reakcji w 125 °C wyniosła około 61 %, natomiast w 90 °C około 5 %. W badanym czasie bliska stanu równowagi była jedynie mieszanina w 125 °C. Po 3 godzinach od rozpoczęcia procesu wydajność zmieniła się z szybkością około 1 % na godzinę. Po 6 godzinach w temperaturze 125 °C uzyskano wydajność na poziomie 91,4 %.

Ze względu na planowane dalsze reakcje podstawionych izoprenolem estrów, głównym celem reakcji było otrzymanie możliwie dużej ilości estru monopodstawionego w stosunku do pozostałych estrów. Zbadano wpływ trzech katalizatorów (DBTO, węglan potasu, DBTDL) na zawartość monopodstawionego estru podczas reakcji TOTM z izoprenolem w stosunku 1 : 10 w temperaturze 110 °C (rysunek 65). Najwyższą zawartość estru monopodstawionego w mieszaninie uzyskano stosując katalizatory cynoorganiczne: 66,4 % w przypadku DBTO i 66,6 % w przypadku DBTDL. Maksimum krzywej uzyskano jednak szybciej w przypadku reakcji z DBTO (po 5 godzinach). Należy zwrócić uwagę, że po osiągnięciu ekstremum, zawartość estru monopodstawionego maleje przez tworzenie estrów di- a następnie tripodstawionych spowodowane dodatkiem nadmiaru izoprenolu.



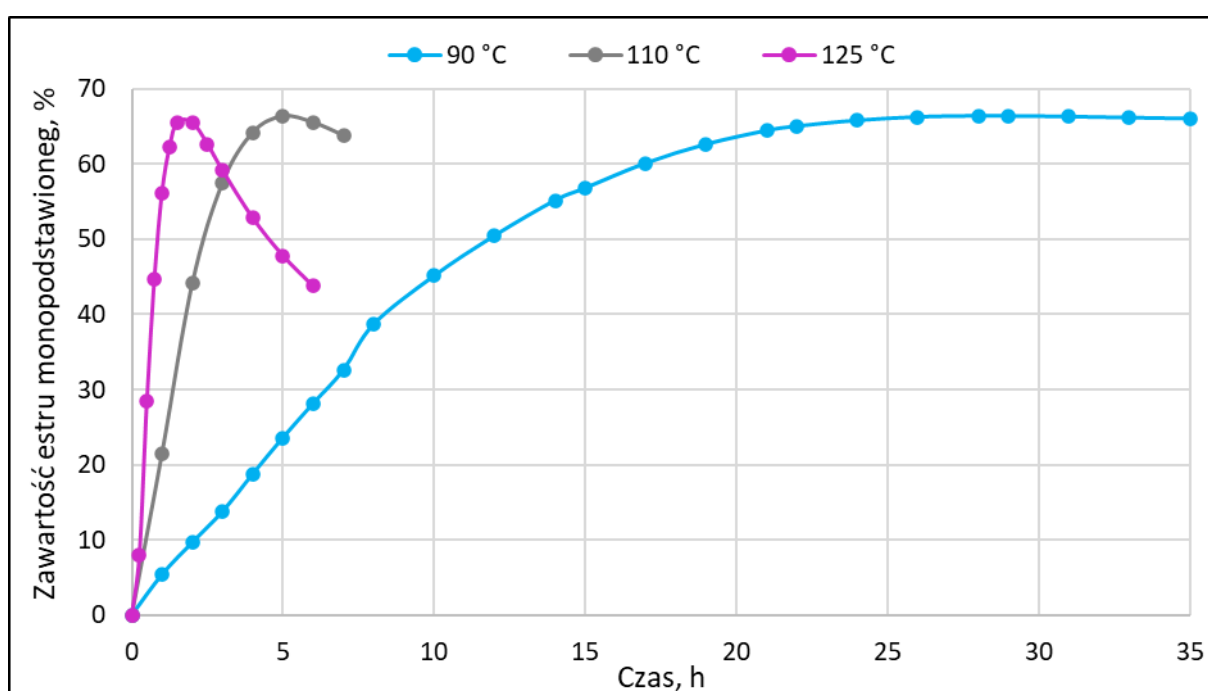
Rysunek 65 Zawartość procentowa estrów monopodstawionych w mieszaninie estrów, które uległy podstawieniu w zależności od czasu reakcji i katalizatora. Warunki reakcji: stosunek molowy TOTM do izoprenolu równy 1 : 10; zawartość katalizatora 0,5 %_{wag.} w stosunku do całej mieszaniny reakcyjnej; temperatura prowadzenia reakcji: 110 °C.

Podobne porównanie przedstawia wykres na rysunku 66. Porównując działanie trzech katalizatorów (TABCD, DBTO, Fascat 4100) na przebieg reakcji transestryfikacji w 125 °C najwyższą zawartość estru monopodstawionego uzyskano w reakcji katalizowanej DBTO.



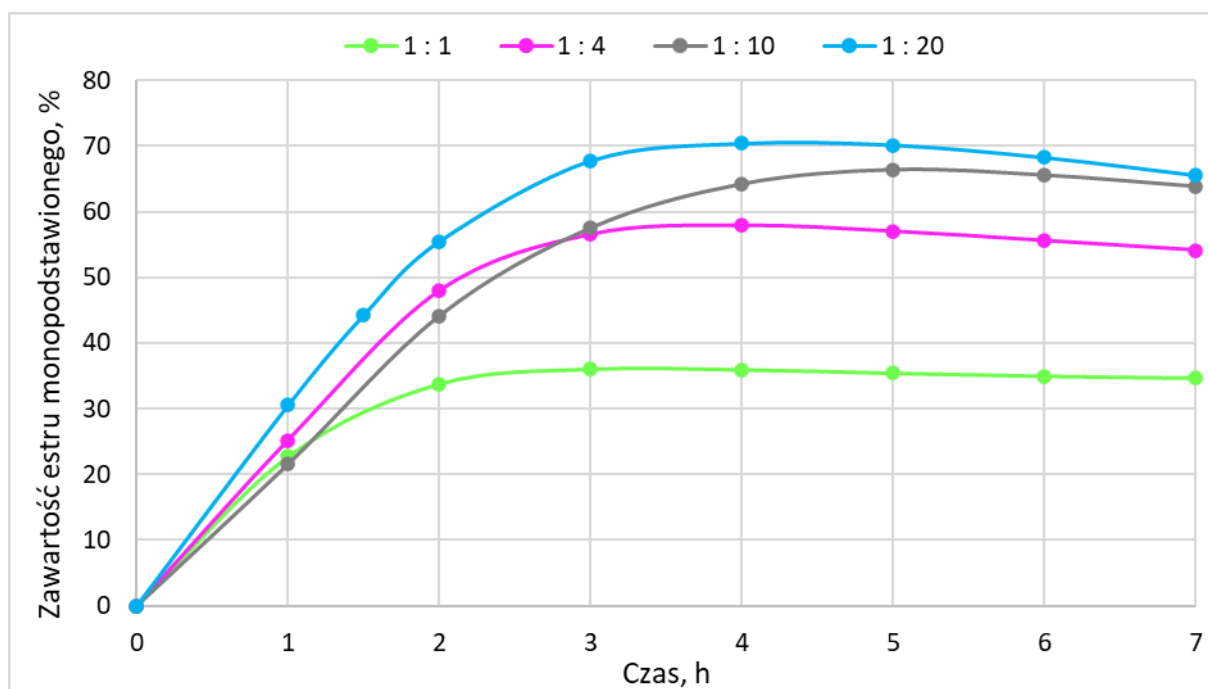
Rysunek 66 Zawartość estru monopodstawionego izoprenolem w mieszaninie estrów w zależności od czasu reakcji i katalizatora. Warunki prowadzenia reakcji: stosunek molowy TOTM do izoprenolu równy 1 : 10; zawartość katalizatora 0,5 %_{wag.} w stosunku do całej mieszaniny reakcyjnej; temperatura prowadzenia reakcji: 125 °C.

Zbadano również wpływ temperatury reakcji katalizowanej DBTO na zawartość estru monopodstawionego (rysunek 6). Otrzymano następujące wartości: 65,5 % (125 °C, 1,5 h), 66,4 % (110 °C, 5 h) oraz 66,4 % (90 °C, 28 h). Najniższą zawartość uzyskano w przypadku reakcji prowadzonej w 125 °C, jednak w tym przypadku ekstremum mogło nie zostać zarejestrowane ze względu na zbyt rzadkie pobieranie próbek w czasie w stosunku do szybkości reakcji. Na wykresie zarejestrowano te same zawartości estru monopodstawionego po 1,5 h i 2 h, co oznacza, że maksimum pikę może znajdować się pomiędzy tymi punktami. Można więc uznać, że wartości są porównywalne, a temperatura nie wpływa na maksymalną zawartość monopodstawionej pochodnej, a jedynie na czas, w którym dany stopień przereagowania zostanie osiągnięty.



Rysunek 67 Zawartość estru monopodstawionego izoprenolem w mieszaninie estrów w zależności od czasu reakcji i temperatury reakcji. Warunki prowadzenia reakcji: stosunek molowy TOTM do izoprenolu równy 1 : 10; katalizator: DBTO; zawartość katalizatora 0,5 %_{wag.} w stosunku do całej mieszaniny reakcyjnej.

Ostatnim badanym parametrem wpływającym na przebieg reakcji był stosunek molowy reagentów. Reakcje transestryfikacji w 110 °C w obecności katalizatora DBTO prowadzono w czterech stosunkach molowych reagentów: 1 : 1, 1 : 4, 1 : 10 oraz 1 : 20. Wyniki przedstawiono na wykresie (rysunek 68). Zgodnie z założeniami najwyższą zawartość estru monopodstawionego uzyskano stosując największy nadmiar izoprenolu. Im niższa zawartość izoprenolu tym niższe maksymalne zawartości estru monopodstawionego.



Rysunek 68 Zawartość estru monopodstawionego izoprenolem w mieszaninie estrów w zależności od czasu reakcji i stosunku molowego reagentów. Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 110 °C; katalizator: DBTO; zawartość katalizatora 0,5 %_{wag.} w stosunku do całej mieszaniny reakcyjnej.

Duży nadmiar izoprenolu powoduje natomiast problemy przy destylacji. Podczas odparowywania nadmiaru alkoholi jako pierwszy odparowuje izoprenol. Mieszane i podgrzewane estry oraz alkohole w kolbie destylacyjnej dążą do ustalenia stanu równowagi w układzie, który to jest zaburzony przez oddestylowywanie jednego z alkoholi. Ubytek izoprenolu z układu powoduje przesunięcie stanu równowagi w kierunku estrów z 2-etyloheksan-1-olem. W związku z tym konieczne jest dosyć szybkie przeprowadzenie procesu destylacji, żeby możliwie zahamować proces cofania się przeprowadzonej reakcji.

Podobnie jak w przypadku estrów podstawionych chloroalkoholami na podstawie analizy chromatograficznej oszacowano czystość mieszanin modyfikowanych estrów. Zawartość zanieczyszczeń (w tym głównie pozostałości alkoholi) mieściła się w zakresie do 5 %_{wag.}.

5.3.2 Hydrosililowanie

Reakcje hydrosililowania prowadzono w atmosferze gazu inertnego (azotu), aby zapobiec reakcjom utleniania wodorosiloksanu i katalizatora Karstedta. Jako rozpuszczalnika użyto toluenu. Reakcje przeprowadzono przy użyciu dwóch wodorosiloksanów różniących się średnią masą cząsteczkową. Reakcje prowadzono w równym stosunku molowym grup

nienasyconych estru oraz przy założeniu, że reaguje tylko jedna grupa nienasycona z każdego estru, niezależnie od ilości tych grup w cząsteczce (tabela 19). Reakcje prowadzono w temperaturze 50 °C w ciągu 24 godzin. Po tym czasie odparowano toluen w suszarce próżniowej. We wszystkich badanych układach jako produkt otrzymano gęstą substancję o konsystencji galaretki, co prawdopodobnie wskazuje na sieciowanie substratów podczas reakcji. Użycie nadmiaru mieszaniny estrów również nie zapobiegło tworzeniu się tego typu substancji. Otrzymany polimer nie rozpuszczał się w dostępnych rozpuszczalnikach (etanol, aceton, chloroform, n-heksan), co całkowicie uniemożliwiało analizę jego składu i struktury dostępnymi metodami.

Nazwa plastyfikatora	Skład mieszaniny poreakcyjnej				Masa cząsteczkowa wodorosiloksanu, g/mol	Stosunek molowy wiązań nienasyconych do wiązań Si-H
	TOTM, %	monopodstawiony ester, %	dipodstawiony ester, %	tripodstawiony ester, %		
Silplast 0602	46	41	12	1	390	1 : 1
Silplast 1608*	20	62	12	6	390	1 : 1
Silplast 0108*	20	61	13	6	390	1 : 1
Silplast 1906*	10	58	21	11	390	1 : 1
Silplast 1302	46	41	12	1	390	1,2 : 1
Silplast 1511	28	56	15	1	390	(2 + 1,8) : 3,8**
Silplast 2111	28	56	15	1	1400 – 1800	1 : 1
Silplast 2607*	17	63	17	3	1400 – 1800	1 : 1

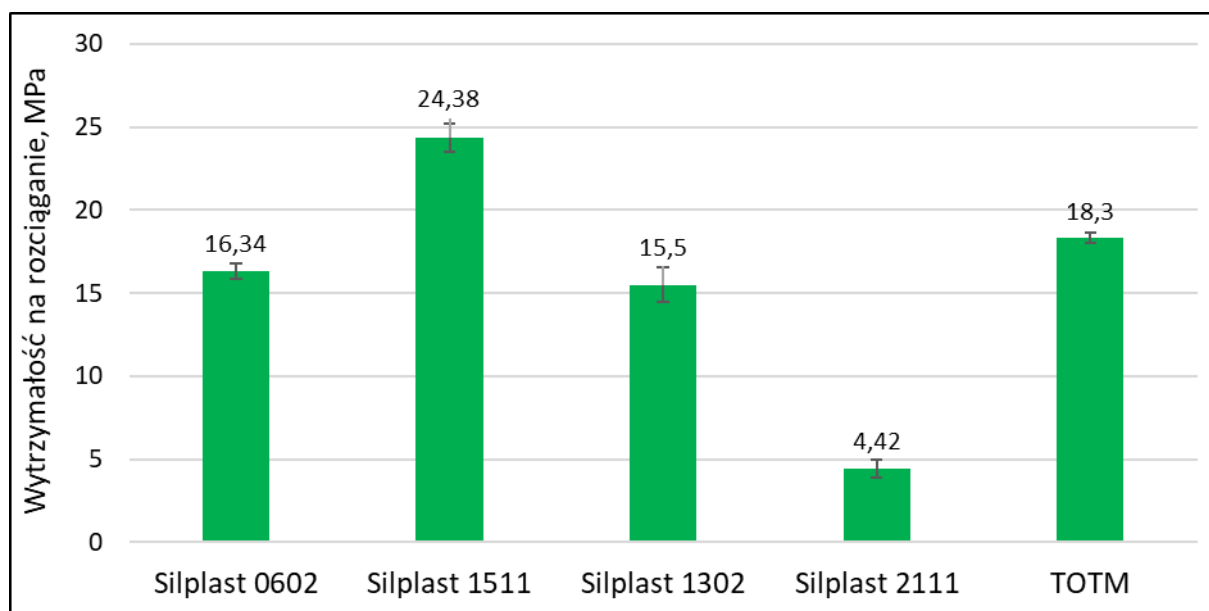
Tabela 19 Stosunek reagentów w reakcji hydrosililowania. *z otrzymanych oligo- i polimerów nie przygotowano folie metodą wylewania z roztworu do dalszych badań.. ** do reakcji sililowania prócz nienasyconych estrów (2) wzięto chloroalken 11-chloroundek-1-en (1,8).

Mimo wyżej opisanych problemów, z kilku przygotowanych polimerycznych plastyfikatorów przygotowano folie plastyfikowanego PCW, jednak część plastyfikatora nie rozpuściła się w THF-ie a otrzymane folie były niejednorodne. W związku z brakiem rozpuszczalności polimerycznego plastyfikatora w n-heksanie nie przeprowadzono badań migracji z folii do n-

heksanu, przeprowadzono natomiast badania temperatury zeszklenia, badania właściwości mechanicznych oraz przeprowadzono analizę termogravimetryczną.

5.3.3 Badanie właściwości plastyfikatorów Silplast

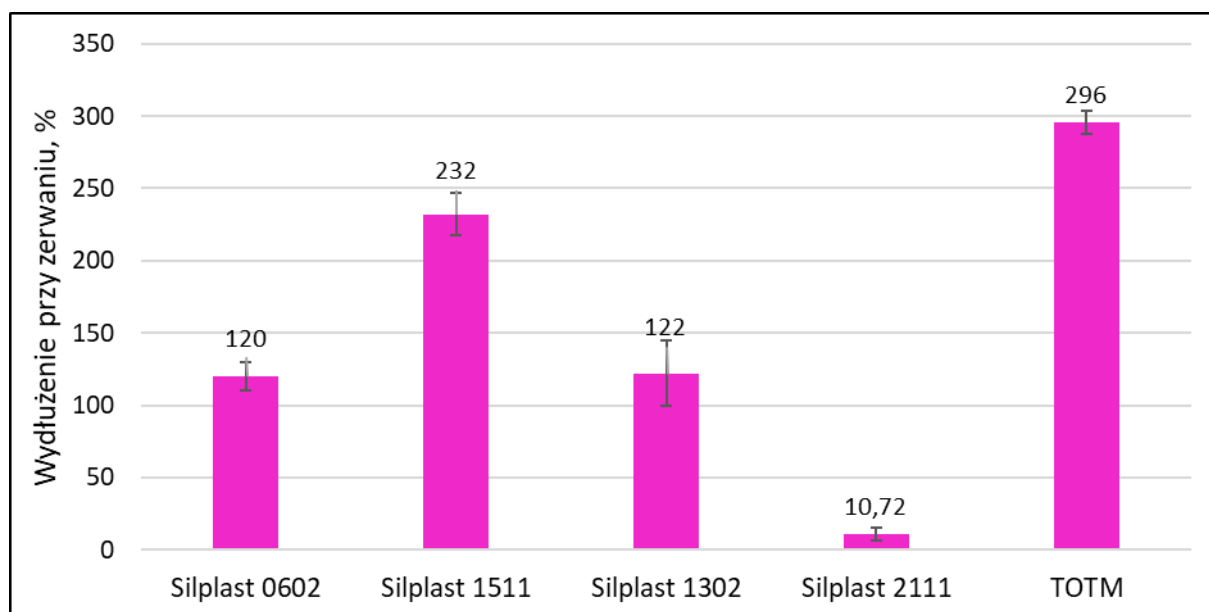
Folie otrzymane na bazie plastyfikatorów powstałych w reakcji hydrosililowania były niejednorodne, a ponadto twarde i sztywne, co potwierdziło badanie zrywania na maszynie wytrzymałościowej. Z czterech przebadanych folii otrzymano całkowicie różne wyniki wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu i modułu Younga. Wytrzymałość na rozciąganie badanych materiałów mieściła się w zakresie od około 4 do 24 MPa (rysunek 69). W jednym przypadku otrzymano wartość wytrzymałości na rozciąganie na poziomie około 24 MPa, co jest wartością zbliżoną do folii z plastyfikatorami komercyjnymi opisanymi w niniejszej pracy. Plastyfikatorem obecnym w folii, która wykazała najwyższą wytrzymałość na rozciąganie był związek otrzymany w reakcji hydrosililowania mieszaniny estrów i 11-chloroundek-1-enu. Spośród wszystkich czterech badanych folii w tym przypadku plastyfikator prawdopodobnie charakteryzował się najniższą masą cząsteczkową, a dodatek 11-chloroundek-1-enu ograniczył również tworzenie sieci polimerowych. W pozostałych przypadkach wytrzymałość na rozciąganie była znacznie niższa.



Rysunek 69 Wytrzymałość na rozciąganie folii z TOTM oraz z plastyfikatorami Silplast uzyskanymi na drodze reakcji hydrosililowania. Kształtki w formie hantla były rozciągane z prędkością 50 mm/min przy użyciu głowicy 100 N.

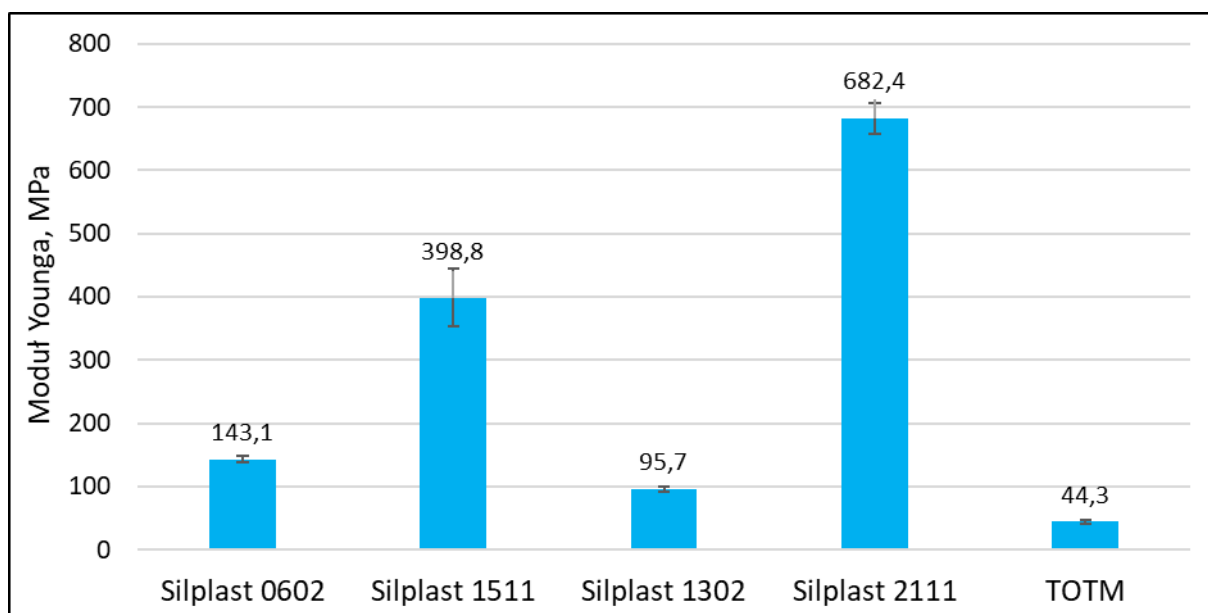
Wydłużenie przy zerwaniu badanych materiałów było stosunkowo niskie i wynosiło od 5 do 232 % (rysunek 70). Najniższą wartość wydłużenia zanotowano w przypadku

zastosowania plastyfikatora otrzymanego w reakcji hydrosililowania z wodorosiloksanem o średniej masie cząsteczkowej w zakresie 1400 – 1800 g/mol. Po reakcji cząsteczki tego plastyfikatora prawdopodobnie miały najwyższą masę cząsteczkową z wszystkich badanych związków. Najwyższą wartość wydłużenia zaobserwowano w przypadku cząsteczek, które charakteryzowały się najniższą masą, a więc otrzymane w reakcji z mieszaniną estrów nienasyconych i 11-chloroundek-1-enem. Ze względu na niejednorodność materiału, rozrzut otrzymanych wyników w przypadku wydłużenia przy zerwaniu był duży. Błąd względny wynosił od 5 do 40 %. Największy błąd otrzymano dla folii Silplast 2111 ze względu na niewielką wartość wydłużenia przy zerwaniu, którą charakteryzował się ten materiał.



Rysunek 70 Wydłużenie przy zerwaniu folii z TOTM oraz z plastyfikatorami Silplast uzyskanymi na drodze reakcji hydrosililowania. Kształtki w formie hantla były rozciągane z prędkością 50 mm/min przy użyciu głowicy 100 N.

Moduł Younga badanych materiałów był bardzo wysoki w porównaniu z plastyfikatorami komercyjnymi (DEHP, DEHT, TOTM, DBT). Tworzywa z nowymi plastyfikatorami wykazały wartości modułu Younga w zakresie od około 100 do 770 MPa (rysunek 71). Najwyższą wartość modułu wykazało tworzywo Silplast 2111, które charakteryzowało się najniższą wartością wydłużenia przy zerwaniu i wytrzymałości na rozciąganie. Silplast 1511, którego pozostałe dwie wielkości charakteryzujące właściwości mechaniczne były najlepsze spośród badanych, wykazało moduł Younga na poziomie około 400 MPa, co jest wartością kilkakrotnie wyższą niż wyznaczaną dla komercyjnych plastyfikatorów, np. TOTM.



Rysunek 71 Moduł Younga folii z TOTM oraz z plastyfikatorami Silplast uzyskanymi na drodze reakcji hydrosililowania. Kształtki w formie hantla były rozciągane z prędkością 50 mm/min przy użyciu głowicy 100 N.

Wyniki badań stabilności termicznej folii z plastyfikatorami Silplast metodą termogravimetryczną w postaci temperatur charakterystycznych zestawiono w tabeli 15.

Nazwa plastyfikatora	Onset 1, °C	Onset 2, °C	Ubytek 5 %, °C	Ubytek 10 %, °C	Ubytek 25 %, °C	Ubytek 50 %, °C	Ubytek 75 %, °C
Silplast 0602	223,6	439,2	410,0	421,8	442,8	460,7	477,6
Silplast 1511	267,4	442,4	230,2	250,1	289,4	320,6	473,4
Silplast 1302	266,5	439,4	237,5	250,8	285,0	312,8	442,7
Silplast 2111	271,6	436,0	226,8	254,2	291,8	318,9	459,0
TOTM	290,1	422,4	274,6	289,1	306,1	324,4	362,0

Tabela 20 Wartości temperatury początkowej przemian oraz temperatury charakterystyczne, w których ubytek masy wynosi 5, 10, 25, 50 i 75 % próbek folii plastyfikowanych TOTM oraz plastyfikatorami Silplast.

We wszystkich przypadkach proces rozkładu termicznego (onset 1) rozpoczął się wcześniej niż rozkład folii z plastyfikatorem TOTM, który był substratem do otrzymania nowych plastyfikatorów. Najniższą temperaturę początku rozkładu zaobserwowano w przypadku folii Silplast 0602 (223,6 °C), natomiast najwyższą w przypadku folii z plastyfikatorem, którego cząsteczki charakteryzowały się prawdopodobnie najwyższą masą molową (Silplast 2111), jednak różnice między foliami z plastyfikatorami Silplast 1511, Silplast 1302 i Silplast 2111 były niewielkie. W większości przypadków badane folie charakteryzowały się jednak wyższymi wartościami punktów pomiarowych w porównaniu do próbki PCW plastyfikowanej TOTM, co oznacza ich gorszą stabilność termiczną.

Zbadano temperaturę zeszklenia materiałów w celu określenia efektywności plastyfikacji nowych związków. Wyniki jako wartości średnie z dwóch pomiarów zestawiono w tabeli 21.

Nazwa plastyfikatora	Temperatura zeszklenia, °C
Silplast 0602	8,90
Silplast 1511	10,9
Silplast 1302	28,2
Silplast 2111	32,6
TOTM	-8,1

Tabela 21 Wartości temperatury zeszklenia tworzyw z TOTM oraz plastyfikatorami Silplast.

Otrzymane wyniki są stosunkowo wysokie (w porównaniu do badanych folii z plastyfikatorem TOTM użytym do przygotowania plastyfikatorów Silplast) i we wszystkich przypadkach dodatnie, co potwierdza ocena organoleptyczna folii. Najniższą wartość otrzymano w przypadku folii z plastyfikatorem Silplast 0602, natomiast najwyższą w przypadku użycia Silplastu 2111. Na efektywność plastyfikacji, a co za tym idzie obniżenie temperatury zeszklenia istotny wpływ mogła mieć ilość plastyfikatora, która rozpuściła się w THF-ie podczas przygotowywania folii metodą wylewania. Tylko cząsteczki, które uległy rozpuszczeniu mogły wytworzyć odpowiednie oddziaływania z łańcuchami PCW obniżając temperaturę zeszklenia tworzywa. Najniższej wartości temperatury zeszklenia spodziewano się w przypadku Silplastu 1511, ze względu na nadmiar molowy cząsteczek pochodzących z mieszaniny otrzymanej w wyniku modyfikacji TOTM izoprenolem. Zgodnie z założeniem otrzymano stosunkowo (w porównaniu do pozostałych plastyfikatorów Silplast) niską wartość (10,9 °C). Te stosunkowo niewielkie cząsteczki korzystnie mogły wpłynąć na obniżenie temperatury zeszklenia.

Ponadto we wszystkich układach obecne były niewielkie ilości TOTM, który nie uległ reakcji transestryfikacji, a był obecny w mieszaninie estrów użytej w reakcji hydrosililowania. Ta niewielka ilość plastyfikatora również mogła spowodować obniżenie temperatury zeszklenia. W przypadku Silplastu 0602 i Silplastu 1511 otrzymano stosunkowo podobne wartości temperatury zeszklenia, ponieważ do syntezy plastyfikatora użyto mieszaniny estrów zawierającej 46 % nieprzereagowanego TOTM. W dwóch pozostałych przypadkach temperatury zeszklenia również są podobne (około 30 °C), prawdopodobnie ze względu na to,

że do syntezy plastyfikatorów użyto mieszanin estrów kwasu trimelitowego zawierającą 28 % nieprzereagowanego TOTM.

5.3.4 Podsumowanie

W trzeciej części prac badawczych przeprowadzono próby otrzymania związków oligomerycznych na bazie wodorosiloksanów. Tego typu związki mogłyby wykazywać ograniczoną migrację z tworzywa do otoczenia ze względu na stosunkowo duże rozmiary cząsteczki w stosunku do estrów, które zostały użyte w reakcji. Ponadto przewidywano dobrą wydajność plastyfikacji ze względu na obecność łańcuchów alkilowych, które nie uległy podstawieniu przez izoprenol w części estrowej makrocząsteczki. Otrzymane rezultaty prowadzonych reakcji nie spełniły oczekiwań stawianych plastyfikatorom. Czynnikiem wymagającym poprawy jest kontrola zawartości di- i tripodstawionych pochodnych TOTM, które są odpowiedzialne za niepożądaną reakcję sieciowania prowadzącą do otrzymywania produktów stałych o konsystencji żelu i nierozpuszczalnych. Obecność dwóch lub trzech wiązań nienasyconych w cząsteczce estru, nawet przy użyciu nadmiaru reagenta nienasyconego względem wodorosiloksanu w reakcji hydrosililowania, prowadzi do częściowego usieciowania podczas sprzęgania pochodnych TOTM z wodorosiloksanem. Spośród badanych plastyfikatorów otrzymanych w reakcji hydrosililowania nie można wyróżnić żadnego, który mógłby zostać uznany za dobry plastyfikator PCW. Wszystkie badane właściwości były dużo gorsze od komercyjnie dostępnych związków. Głównym powodem problemów był brak rozpuszczalności otrzymanych związków. Części nierozpuszczalne w THF-ie spowodowały niejednorodność struktury skutkującą dużym rozrzutem wyników. Ponadto, na skutek braku rozpuszczalności, zadozowana ilość plastyfikatora (50 phr), która ostatecznie utworzyła oddziaływania międzycząsteczkowe z łańcuchami polimeru była znacznie niższa. Produkt w stanie stałym uniemożliwia przygotowanie mieszanki dry-blend i wszystkich kolejnych etapów przetwórstwa tworzyw sztucznych na bazie PCW. Użycie reakcji hydrosililowania do uzyskania plastyfikatora oligomerycznego z dołączonymi cząsteczkami modyfikowanych estrów stosowanych jako plastyfikatory można w przyszłości przeprowadzić z estrami o mniejszej masie molowej, co mogłoby korzystnie wpłynąć na ewentualną ruchomość szkieletu wodorosiloksanowego. Mimo braku uzyskania plastyfikatora o wymaganych właściwościach, dzięki badaniom poznano przebieg reakcji transestryfikacji estru TOTM alkoholem nienasyconym -

izoprenolem, co w przyszłości może zostać wykorzystane przez Grupę Azoty ZAK S.A. do podobnych reakcji.

6. Podsumowanie – część jawna

Głównym celem pracy była modyfikacja chemiczna plastyfikatorów produkowanych w Grupie Azoty ZAK S.A. w celu ograniczenia ich migracji z PCW. W wyniku prac badawczych opisanych w niniejszej pracy otrzymano z sukcesem grupę związków, które mogą znaleźć zastosowanie w przetwórstwie PCW jako plastyfikatory. Do reakcji użyto plastyfikatorów komercyjnych produkowanych w Grupie Azoty ZAK S.A.: DEHT, TOTM i DBT. Ponadto, dla porównania użyto plastyfikatora DEHP. Plastyfikator ten z powodu restrykcji został wycofany z rynków Unii Europejskiej, ze względu na szkodliwy wpływ na środowisko i zdrowie ludzi.

Pierwsza zastosowana modyfikacja polegała na wprowadzeniu atomów chloru do struktury cząsteczki plastyfikatora w celu zwiększenia kompatybilności z PCW poprzez intensyfikację oddziaływań międzycząsteczkowych plastyfikatora z łańcuchami polimeru. W efekcie spodziewano się zmniejszenia podatności takiego związku na migrację z tworzywa. Dzięki przeprowadzeniu szeregu reakcji stosując jako zmienne stosunek molowy reagentów, poznano możliwości sterowania procesem w celu uzyskania odpowiednich mieszanin plastyfikujących różniących się składem poszczególnych estrów. Udowodniono, że już niewielka zawartość w mieszaninie plastyfikującej modyfikowanych estrów zawierających atomy chloru ogranicza zjawisko migracji do n-heksanu. Reakcje transestryfikacji chloroalkoholami są szybkie, więc możliwa jest dalsza optymalizacja tego procesu pod kątem czasu prowadzenia poszczególnych jego etapów, co z jednej strony pozwoli na większą kontrolę nad składem powstających podstawionych estrów, z drugiej zaś istotnie zwiększy efektywność procesu. Reakcje niewymagające długiego czasu prowadzenia procesu w podwyższonej temperaturze są ekonomiczne, co jest istotne przy planowaniu wdrożenia tego rozwiązania do produkcji. Po otrzymaniu grupy nowych plastyfikatorów przeprowadzono badania właściwości plastyfikowanych folii PCW. Głównym założeniem pracy było ograniczenie migracji plastyfikatora z tworzywa i cel ten został osiągnięty. Tworzywa z nowymi plastyfikatorami charakteryzowały się niższą wartością stopnia migracji do n-heksanu niż odpowiadające im niemodyfikowane estry. Obecność modyfikowanych estrów w plastyfikatorze nie wpłynęła istotnie na pozostałe właściwości tworzywa. Jedynie w przypadku badania T_g otrzymane wartości temperatury zeszklenia folii z zsyntezowanymi związkami były zauważalnie wyższe. W tym przypadku również istnieje możliwość dobrania parametrów reakcji w celu uzyskania plastyfikatora, który w określony sposób wpłynie na

zmianę T_g w stosunku do estru komercyjnego. Warto zaznaczyć, że ze względu na zawartość chloru w strukturze cząsteczki, tego typu plastyfikatory potencjalnie mogą również działać jako dodatki uniepalniające, zastępując częściowo lub całkowicie tego typu dodatki w formulacjach przetwórczych. Hipoteza ta wymaga przeprowadzenia dalszych badań w tym kierunku.

Druga modyfikacja plastyfikatorów z portfolio Grupy Azoty ZAK S.A. polegała na przeprowadzeniu reakcji sprzęgania modyfikowanego TOTM z wodorosiloksanami w celu otrzymania plastyfikatora polimerycznego. Do plastyfikatora TOTM na drodze transestryfikacji z izoprenolem wprowadzono wiązania nienasycone potrzebne w reakcji hydrosililowania z wodorosiloksanami. Czynnikiem krytycznym w tej metodzie była kontrola nad zawartością w mieszaninie po transestryfikacji estrów di- i tripodstawionych izoprenolem. Obecność estrów di- i tripodstawionych była powodem tworzenia sieci polimerowych w trakcie reakcji hydrosililowania, nierozpuszczalnych w dostępnych rozpuszczalnikach. Niestety nie udało się uzyskać mieszanin, które zawierałyby jedynie monopodstawione izoprenolem estry (szczególnie w pozycji 4 pierścienia aromatycznego), stąd jedynie kilka z nich o najmniejszej zawartości wyżej podstawionych pochodnych wzięto do prób plastyfikacji PCW. Uzyskane właściwości tworzyw przygotowanych z plastyfikatorami otrzymanymi w reakcji hydrosililowania były znacznie gorsze od właściwości folii plastyfikowanych TOTM. Przebieg etapu transestryfikacji izoprenolem i innymi alkoholami nienasyconymi wymaga dalszych intensywnych badań w celu optymalizacji składu mieszaniny poreakcyjnej, m.in. poprzez przebadanie innych plastyfikatorów estrowych niż TOTM.

W celu przeprowadzenia szybkich badań właściwości efektywności nowych plastyfikatorów opracowano i wdrożono metodę przygotowania folii wylewanych z roztworu. Metoda klasyczna stosowana w Laboratorium Aplikacyjnym Plastyfikatorów Grupy Azoty ZAK S.A. wymaga użycia stosunkowo dużych ilości substratów, co w przypadku prac badawczych generowałoby duże ilości odpadów. Metoda wylewania folii, często stosowana w laboratoriach badawczych, wymaga użycia niewielkich ilości plastyfikatora do przeprowadzenia podstawowych badań właściwości tworzywa i oszacowania przydatności danego związku jako plastyfikatora PCW. Aby potwierdzić zasadność stosowania tej metody przeprowadzono badania porównawcze obu metod. W zależności od stosowanej metody przygotowania tworzywa uzyskano różne wartości badanych właściwości, jednak niezależnie od użytej metody stosunki otrzymanych wartości dla poszczególnych plastyfikatorów były

zachowane. Badanie to potwierdziło, że na podstawie właściwości chemicznych i fizycznych folii wylewanej z roztworu można szacować właściwości tworzyw przygotowanych metodą klasyczną. Opracowana metoda wylewania filmów z roztworów THF-u została wdrożona w pracach Laboratorium Aplikacyjnego Plastyfikatorów Grupy Azoty ZAK S.A. do wstępnej oceny nowych związków jako plastyfikatorów PCW.

7. Bibliografia

1. Połowiński, S. *Chemia Fizyczna Polimerów*. (Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 1994).
2. Pielichowski, J. & Puszyński, A. *Technologia tworzyw sztucznych*. (Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1994).
3. Florjańczyk, Z. & Penczek, S. *Chemia Polimerów tom II Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowanie*. (Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2002).
4. <https://www.marketsandmarkets.com/>.
5. 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.* **100**, 2180–2188 (2006).
6. www.oxoplast.com Estryfikacja vs transestryfikacja - Porównanie podstawowych metod wytwarzania DEHT.
7. Doolittle, A. K. Application of a mechanistic theory of solvent action to plasticizers and plasticization. *J. Polym. Sci.* **2**, 121–141 (1947).
8. Stickney, P. B. & Cheyney, L. E. Plasticizers for rubbers and resins. *J. Polym. Sci.* **3**, 231–245 (1948).
9. Kirkpatrick, A. Some relations between molecular structure and plasticizing effect. *J. Appl. Phys.* **11**, 255–261 (1940).
10. Fox, T. G. & Flory, P. J. Viscosity-Molecular Weight and Viscosity-Temperature Relationships for Polystyrene and Polyisobutylene. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2384–2395 (1948).
11. Flory, P. J. Viscosities of Linear Polyesters. An Exact Relationship between Viscosity and Chain Length. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1057–1070 (1940).
12. Ledniowska, K. *i in*. Effective, Environmentally Friendly PVC Plasticizers Based on Succinic Acid. *Polymers (Basel)*. **14**, 1295 (2022).

13. Godwin, A. D. *Applied Plastics Engineering Handbook*. (Elsevier Inc., 2017).
14. Daniels, P. H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. *J. Vinyl Addit. Technol.* **15**, 219–223 (2009).
15. Wypych, G. *Handbook of plasticisers*. ChemTec Publishing (ChemTec Publishing, 2017).
16. Ji, S. *i in*. Application of a bio-based polyester plasticizer modified by hydrosilicon-hydrogenation reaction in soft PVC films. *Polym. Adv. Technol.* **30**, 1126–1134 (2019).
17. Huang, Y., Yu, E., Li, Y. & Wei, Z. Novel branched poly(ϵ -caprolactone) as a nonmigrating plasticizer in flexible PVC: Synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **135**, 1–10 (2018).
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 A Polym. Chem.* **54**, 11–33 (2016).
19. Tan, J. *i in*. Role of the oxethyl unit in the structure of vegetable oil-based plasticizer for PVC: An efficient strategy to enhance compatibility and plasticization. *Polymers (Basel)*. **11**, (2019).
20. Lee, S., Park, M. S., Shin, J. & Kim, Y. W. Effect of the individual and combined use of cardanol-based plasticizers and epoxidized soybean oil on the properties of PVC. *Polym. Degrad. Stab.* **147**, 1–11 (2018).
21. Miao, H., Zhao, H. & Jiang, P. Poly(vinyl chloride) films plasticized with novel poly-nadic-anhydride polyester plasticizers. *J. Vinyl Addit. Technol.* **23**, 321–328 (2017).
22. Ma, Y. *i in*. Physical and chemical modifications of poly(vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration - Still on the run. *React. Funct. Polym.* **147**, 1–19 (2020).
23. Bodaghi, A. An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers. *Polym. Adv. Technol.* **31**, 355–367 (2020).
24. Jia, P. *i in*. Self-Plasticization of PVC Materials via Chemical Modification of Mannich Base of Cardanol Butyl Ether. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 6665–6673 (2017).
25. 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.* **47**, 254–263 (2011).

26. Wang, M. *i in*. Plasticization and thermal behavior of hydroxyl and nitrogen rich group-containing tung-oil-based ester plasticizers for PVC. *New J. Chem.* **42**, 2422–2431 (2018).
27. Davies, A. G. Organotin Compounds in Technology and Industry. *J. Chem. Res. A* **prol**, 181–190 (2010).
28. Brito, Y. C. *i in*. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin(IV) compounds as catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **443–444**, 202–206 (2012).
29. Meneghetti, M. R. & Meneghetti, S. M. P. Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 765–771 (2015).
30. Karpagam, R., Jawaharraj, K. & Gnanam, R. Review on integrated biofuel production from microalgal biomass through the outset of transesterification route: a cascade approach for sustainable bioenergy. *Sci. Total Environ.* **766**, 144236 (2021).
31. Tsavatopoulou, V. D., Aravantinou, A. F. & Manariotis, I. D. Biofuel conversion of *Chlorococcum* sp. and *Scenedesmus* sp. biomass by one- and two-step transesterification. *Biomass Convers. Biorefinery* **11**, 1301–1309 (2021).
32. Nguyen, D. D., Habibi, A., Ghadami, A., Pirouzfard, V. & Su, C. H. Technical and Economic Analysis of Conventional and Supercritical Transesterification for Biofuel Production. *Chem. Eng. Technol.* **43**, 1922–1929 (2020).
33. Karstedt, B. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes. *General Electric Company, U.S. Patent No. 3775452A* (1973).
34. Speier, J. L., Webster, J. A. & Barnes, G. H. The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 974–979 (1957).
35. Nakajima, Y. & Shimada, S. Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives. *RSC Adv.* **5**, 20603–20616 (2015).
36. Kostic, A. & Pharm, M. Silicones in cosmetics and their impact on the environment. *Cos Act. J.* **1**, 34–39 (2021).
37. Weinhold, F. & West, R. The Nature of the Silicon-Oxygen Bond. *Organometallics* **30**,

- 5815–5824 (2011).
38. Tan, J. *i in.* Design and synthesis of ethoxylated esters derived from waste frying oil as anti-ultraviolet and efficient primary plasticizers for poly(vinyl chloride). *J. Clean. Prod.* **229**, 1274–1282 (2019).
 39. Halloran, M. W. & Mari, M. Bio-based glycerol plasticizers for flexible poly (vinyl chloride) blends. **139**, e52778 (2022).
 40. Jamarani, R. *i in.* Poly(ϵ -caprolactone)-based additives: Plasticization efficacy and migration resistance. *J. Vinyl Addit. Technol.* **27**, 821–832 (2021).
 41. Rogalsky, S. *i in.* Synthesis and evaluation of N,N-dibutylundecenamide as new eco-friendly plasticizer for polyvinyl chloride. *J. Mater. Sci.* **57**, 6102–6114 (2022).
 42. Feng, G. *i in.* An efficient bio-based plasticizer for poly (vinyl chloride) from waste cooking oil and citric acid: Synthesis and evaluation in PVC films. *J. Clean. Prod.* **189**, 334–343 (2018).
 43. Jia, P., Zhang, M., Hu, L. & Zhou, Y. Green plasticizers derived from soybean oil for poly(vinyl chloride) as a renewable resource material. *Korean J. Chem. Eng.* **33**, 1080–1087 (2016).
 44. Nguyen, T. P. *i in.* Furan-2,5- and Furan-2,3-dicarboxylate Esters Derived from Marine Biomass as Plasticizers for Poly(vinyl chloride). *ACS Omega* **5**, 197–206 (2020).
 45. Maláč, J., Šimunková, E. & Zelinger, J. Properties of PVC. I. Properties of PVC films prepared by casting and by precipitation. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **7**, 1893–1904 (1969).
 46. Jan F. Rabek. *Współczesna Wiedza o Polimerach.* (Wydawnictwo Naukowe PWN).
 47. Godwin, A. D. & Krauskopf, L. G. Monomeric Plasticizers. in *Handbook of Vinyl Formulating* (ed. Grossmann, R. F.) (John Wiley & Sons, Inc., 2008).
 48. Kumar, P., Virk, G. S., Singh, Y. & Sharma, G. Investigation on the Effect of Composition of Calcium Carbonate, CPW and DOP on Tensile Strength of PVC Wire Jacket Having 45 % PVC Resin. *Int. J. Res. Eng. Technol.* **04**, 381–386 (2015).
 49. Blackley, D. C. Plasticised Polyvinyl Chloride (PVC). in *Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology* 244–269 (Applied Science Publishers Ltd, 1983).

50. Shrivastava, A. *Introduction to Plastics Engineering*. (Elsevier Inc 2018).
51. Khan, J. G., Dalu, R. S. & Gadekar, S. S. Defects in extrusion process and their impact on product quality. *Int. J. Mech. Eng. Rob. Res.* **3**, 187–194 (2014).
52. Vasiliu-Oprea, C. & Dan, F. *Macromolecular Mechanochemistry. Polymer Mechanochemistry*. (Cambridge International Science Publishing, 2006).
53. Mansurov, Z. A., Mofa, N. N., Ketegenov, T. A. & Sadykov, B. S. *Mechanochemical Synthesis of Composite Materials*. (Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2022).
54. Jaluria Yogesh. *Advanced Materials Processing and Manufacturing*. (Springer International Publishing, 2018).
55. Titaw, W. V. *PVC Technology. Calendering of PVC* (Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1984).
56. Mitsoulis, E. *Advances in Polymer Processing. Calendering of polymers* (Woodhead Publishing Limited, 2009).
57. Marcilla, A., Garcia, S. & Garcia-Quesada, J. C. Migrability of PVC plasticizers. *Polym. Test.* **27**, 221–233 (2008).
58. Khosravi, K. & Price, G. W. Determination of phthalates in soils and biosolids using accelerated solvent extraction coupled with SPE cleanup and GC-MS quantification. *Microchem. J.* **121**, 205–212 (2015).
59. Cai, J. *i in*. Mechanistic studies of congener-specific adsorption and bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalates in soil by novel QSARs. *Environ. Res.* **179**, 108838 (2019).
60. Tsumura, Y. *i in*. Di(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods. *Food Addit. Contam.* **18**, 569–579 (2001).
61. Fierens, T. *i in*. Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market. *Food Chem. Toxicol.* **50**, 2575–2583 (2012).
62. Sharman, M., Read, W. A., Castle, L. & Gilbert, J. Levels of di-(2-ethylhexyl)phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food Addit. Contam.* **11**, 375–385 (1994).

63. Cao, X. L. Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1178**, 231–238 (2008).
64. Amiridou, D. & Voutsas, D. Alkylphenols and phthalates in bottled waters. *J. Hazard. Mater.* **185**, 281–286 (2011).
65. Hyun, J. K. & Byung, M. L. Estimated exposure to phthalates in cosmetics and risk assessment. *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part A* **67**, 1901–1914 (2004).
66. Fromme, H. *i in*. Phthalates and their metabolites in breast milk - Results from the Bavarian Monitoring of Breast Milk (BAMBI). *Environ. Int.* **37**, 715–722 (2011).
67. Main, K. M. *i in*. Human breast milk contamination with phthalates and alterations of endogenous reproductive hormones in infants three months of age. *Environ. Health Perspect.* **114**, 270–276 (2006).
68. (2005/84/EC). Directive 2005/84/EC of the European Parliament and the Council. *J. Eur. Comm.* **344**, 40–43 (2005).
69. Marcilla, A., García, S. & García-Quesada, J. C. Study of the migration of PVC plasticizers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **71**, 457–463 (2004).
70. Chen, Y. *i in*. Methods for determination of plasticizer migration from polyvinyl chloride synthetic materials: a mini review. *J. Leather Sci. Eng.* **4**, (2022).
71. Tomaszewska, J. *i in*. Review of Recent Developments of Glass Transition in PVC Nanocomposites *Polym* **13**, 4336 (2021).
72. Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielicka, A. & Chmurzyński, L. Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. *Trends Anal. Chem.* **110**, 51-56 (2018)
73. Pereira, V. A. *i in*. End-capped biobased saturated polyesters as effective plasticizers for PVC. *Polym. Test.* **85**, 106406 (2020).
74. Lim, H. & Hoag, S. W. Plasticizer effects on physical-mechanical properties of solvent cast Soluplus® films. *AAPS PharmSciTech* **14**, 903–910 (2013).
75. Djafari Petroudy, S. R. Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction. Physical and mechanical properties of natural fibers. (Elsevier Ltd,

- 2017).
76. Brostow, W., Lu, X. & Osmanson, A. T. Nontoxic bio-plasticizers for PVC as replacements for conventional toxic plasticizers. *Polym. Test.* **69**, 63–70 (2018).
 77. Rouane, A., Zerrouki, D., Aillerie, M. & Henni, A. Spectroscopic and mechanical properties of PVC plasticized by bio-plasticizer ESO. *J. Polym. Res.* **27**, 12 (2020).
 78. Bassi, A. C., Casa, F. & Mendichi, R. Shore A hardness and thickness. *Polym. Test.* **7**, 165–175 (1987).
 79. Lei, J. *i in*. Static and dynamic mechanical behavior and constitutive model of polyvinyl chloride elastomers for design processes of soft polymer materials. *Adv. Mech. Eng.* **12**, 1–12 (2020).
 80. González-Ortiz, L. J., Arellano, M., Sánchez-Peña, M. J., Mendizábal, E. & Jasso-Gastinel, C. F. Effect of stearate preheating on the thermal stability of plasticized PVC compounds. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 2715–2722 (2006).
 81. Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y. & Yao, H. Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Manag.* **48**, 300–314 (2016).
 82. Wypych, G. *PVC Degradation and Stabilization*. (ChemTec Publishing, 2020).
 83. Jirackova-Audouin, L., Bellenger, V. & Verdu, J. Influence of Thermal Degradation on the Photooxidation of PVC. *Polym. Photochem.* **5**, 283–293 (1984).
 84. Towards PVC-free healthcare. *HCWH Europe* (2023).
 85. ceresana.com. (dostęp 12.07.2023 r.)
 86. He, Z. *i in*. Designing anti-migration furan-based plasticizers and their plasticization properties in poly (vinyl chloride) blends. *Polym. Test.* **91**, 106793 (2020).
 87. Lindstrom, A. & Hakkarainen, M. Migration Resistant Polymeric Plasticizer for Poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **104**, 2658–2667 (2007).
 88. Lee, K. W., Chung, J. W. & Kwak, S. Y. Synthesis and characterization of bio-based alkyl terminal hyperbranched polyglycerols: A detailed study of their plasticization effect and migration resistance. *Green Chem.* **18**, 999–1009 (2016).
 89. Li, Y., Yu, E., Yang, X. & Wei, Z. Multiarm hyperbranched polyester-b-Poly(ϵ -

- caprolactone):Plasticization effect and migration resistance for PVC. *J. Vinyl Addit. Technol.* **26**, 35–42 (2020).
90. Lee, K. W., Chung, J. W. & Kwak, S. Y. Highly Branched Polycaprolactone/Glycidol Copolymeric Green Plasticizer by One-Pot Solvent-Free Polymerization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 9006–9017 (2018).
 91. Navarro, R., Perrino, M. P., Tardajos, M. G. & Reinecke, H. Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: Plasticization with suppressed migration. *Macromolecules* **43**, 2377–2381 (2010).
 92. Jia, P. *i in*. Graft modification of polyvinyl chloride with epoxidized biomass-based monomers for preparing flexible polyvinyl chloride materials without plasticizer migration. *Mater. Today Chem.* **13**, 49–58 (2019).
 93. Ascione, L., Ambrogi, V., Pannico, M., Carfagna, C. & Persico, P. Highly branched poly(butylene adipate) for PVC plasticization: Synthesis and blend characterization. *Funct. Mater. Lett.* **4**, 361–364 (2011).
 94. Choi, W., Chung, J. W. & Kwak, S. Y. Unentangled star-shape poly(ϵ -caprolactone)s as phthalate-free PVC plasticizers designed for non-toxicity and improved migration resistance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 11118–11128 (2014).
 95. Choi, J. & Kwak, S. Y. Hyperbranched poly(ϵ -caprolactone) as a nonmigrating alternative plasticizer for phthalates in flexible PVC. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 3763–3768 (2007).
 96. Dong, X., Xia, X. & Gao, L. Synthesis and characterization of eco-friendly poly (ϵ -caprolactone) plasticizer facilitating phthalate-free polyvinyl chloride with novel star / net-shaped structures. *J. Appl. Polym. Sci.* **140**, e53905 (2023).
 97. Jia, P., Xia, H., Tang, K. & Zhou, Y. Plasticizers derived from biomass resources: A short review. *Polymers (Basel)*. **10**, 1303 (2018).
 98. Hosney, H. Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer. **135**, 46270 (2018).
 99. Jia, P. *i in*. Synthesis and application of phosphaphenanthrene groups-containing soybean-oil-based plasticizer. *Ind. Crops Prod.* **76**, 590–603 (2015).

100. Yang, Y., Zhang, C., Han, Y., Ma, Z. & Weng, Y. Design and Synthesis of Epoxidized Soybean Oil-Branched Cardanol Ethers as Poly (vinyl chloride) Plasticizers. **307** 2200364 (2022).
101. Chavan, A. P. & Gogate, P. R. Ultrasound assisted synthesis of epoxidized sunflower oil and application as plasticizer. *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 842–850 (2015).
102. Jia, P. Y. *i in*. Synthesis of castor oil based plasticizers containing flame retarded group and their application in poly (vinyl chloride) as secondary plasticizer. *J. Ind. Eng. Chem.* **28**, 217–224 (2015).
103. Jia, P. *i in*. Synthesis and Application of Environmental Castor Oil Based Polyol Ester Plasticizers for Poly(vinyl chloride). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **3**, 2187–2193 (2015).
104. Nihul, P. G., Mhaske, S. T. & Shertukde, V. V. Epoxidized rice bran oil (ERBO) as a plasticizer for poly(vinyl chloride) (PVC). *Iran. Polym. J. (English Ed.* **23**, 599–608 (2014).
105. Li, M. *i in*. Tung oil based plasticizer and auxiliary stabilizer for poly(vinyl chloride). *Mater. Des.* **122**, 366–375 (2017).
106. Song, F. *i in*. Synthesis and application of an environmental epoxy plasticizer with phthalate-like structure based on tung oil and cardanol for poly (vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **138**, 50809 (2021).
107. Zheng, T. *i in*. Structural modification of waste cooking oil methyl esters as cleaner plasticizer to substitute toxic dioctyl phthalate. *J. Clean. Prod.* **186**, 1021–1030 (2018).
108. Greco, A., Ferrari, F., Del Sole, R. & Maffezzoli, A. Use of cardanol derivatives as plasticizers for PVC. *J. Vinyl Addit. Technol.* **24**, E62–E70 (2018).
109. Chen, J. *i in*. Epoxidized castor oil-based diglycidyl-phthalate plasticizer: Synthesis and thermal stabilizing effects on poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, 47142 (2019).
110. Lee, S., Park, M. S., Shin, J. & Kim, Y. W. Effect of the individual and combined use of cardanol-based plasticizers and epoxidized soybean oil on the properties of PVC. *Polym. Degrad. Stab.* **147**, 1–11 (2018).
111. Brostow, W., Lu, X. & Osmanson, A. T. Nontoxic bio-plasticizers for PVC as

- replacements for conventional toxic plasticizers. *Polym. Test.* **69**, 63-70 (2018).
112. Coltro, L., Pitta, J. B. & Madaleno, E. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. *Polym. Test.* **32**, 272–278 (2013).
 113. Rozaki, N. Z., Gan, S. N. & Ang, D. T. C. Environmentally Friendly Oil-Modified Polyesters as Polymeric Plasticizers for Poly(vinyl chloride). *J. Polym. Environ.* **25**, 286–295 (2017).
 114. Bueno-Ferrer, C., Garrigós, M. C. & Jiménez, A. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 2207–2212 (2010).
 115. Yuan, J. & Cheng, B. A Strategy for Nonmigrating Highly Plasticized PVC. *Sci. Rep.* **7**, 9277 (2017).
 116. Jia, P. *i in*. PVC materials without migration obtained by chemical modification of azide-functionalized PVC and triethyl citrate plasticizer. *Mater. Chem. Phys.* **190**, 25–30 (2017).
 117. Rezende, T. C. *i in*. Efficient internal plasticization of poly(vinyl chloride) via free radical copolymerization of vinyl chloride with an acrylate bearing a triazole phthalate mimic. *Polymer (Guildf)*. **196**, 122473 (2020).
 118. Higa, C. M., Tek, A. T., Wojtecki, R. J. & Braslau, R. Nonmigratory internal plasticization of poly(vinyl chloride) via pendant triazoles bearing alkyl or polyether esters. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **56**, 2397–2411 (2018).
 119. Czogała, J., Pankalla, E. & Turczyn, R. Recent attempts in the design of efficient pvc plasticizers with reduced migration. *Materials* **14**, 844 (2021).
 120. Sunny, M. C., Ramesh, P. & George, K. E. Use of Polymeric Plasticizers in Polyvinyl Chloride to Reduce Conventional Plasticizer Migration for Critical Applications. *J. Elastomers Plast.* **36**, 19–31 (2004).
 121. Chen, J., Nie, X. & Jiang, J. Synthesis of a Novel Bio-Oil-Based Hyperbranched Ester Plasticizer and Its Effects on Poly(vinyl chloride) Soft Films. *ACS Omega* **5**, 5480–5486 (2020).
 122. SIST EN ISO 527-2:2012 Plastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test

- conditions for moulding and extrusion plastics. *Int. Organ. Stand.*
123. Wang, F. *i in.* Synthesis and Application of Phosphorus-containing Flame Retardant Plasticizer for Polyvinyl Chloride. *Fibers Polym.* **19**, 1057–1063 (2018).
 124. Vikhareva, I. N., Aminova, G. K. & Mazitova, A. K. Development of a Highly Efficient Environmentally Friendly Plasticizer. **14**, 1888 (2022).
 125. Marcilla, A., Garcia, S. & Garcia-Quesada, J. C. Migrability of PVC plasticizers. *Polym. Test.* **27**, 221-233 (2008).
 126. Zhu, H. *i in.* Biobased Plasticizers from Tartaric Acid: Synthesis and Effect of Alkyl Chain Length on the Properties of Poly(vinyl chloride). *ACS Omega* **6**, 13161-13169 (2021).
 127. Omrani, I. *i in.* Synthesis of a bio-based plasticizer from oleic acid and its evaluation in PVC formulations. *Polym. Test.* **56**, 237-244 (2016).
 128. Chen, J. *i in.* Plasticizers derived from cardanol: synthesis and plasticization properties for polyvinyl chloride(PVC). *J. Polym. Res.* **25**, 14–16 (2018).
 129. Matos, M. *i in.* Replacing Di(2-ethylhexyl) terephthalate by Di(2-ethylhexyl) 2,5-furandicarboxylate for PVC plasticization: Synthesis, materials preparation and characterization. *Materials* **12**, 2336 (2019).
 130. Greco, A., Brunetti, D., Renna, G., Mele, G. & Maffezzoli, A. Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 2169–2174 (2010).
 131. Forrest, J. A. & Dalnoki-Veress, K. When Does a Glass Transition Temperature Not Signify a Glass Transition. *ACS Macro Lett.* **3**, 310–314 (2014).
 132. Li, R. Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials. **278**, 36–45 (2006).
 133. Beirnes, K. J. & Burns, C. M. Thermal analysis of the glass transition of plasticized poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 2561–2567 (1986).
 134. Zhang, Z. *i in.* Synthesis of novel plasticizer ester end-capped oligomeric lactic acid and its plasticizing performance in poly(vinyl chloride). *New J. Chem.* **45**, 11371–11379 (2021).

Dorobek naukowy

1. Publikacje

1. **Czogała, J.**, Pankalla, E. & Turczyn, R. Recent attempts in the design of efficient PVC plasticizers with reduced migration. *Materials (Basel)* **14**, 844 (2021).
2. **Czogała, J.**, Turczyn R., Łapkowski M., Kozieł K., Jurczyk S., Dziendziół P., Pankalla E. Metoda szybkiego szacowania przydatności nowych związków do plastyfikacji poli(chlorku winylu). *Przemysł Chemiczny* 10, 803-809 (2022).
3. Dziendziół P., Waśkiewicz S., Jaszcz K., **Czogała J.**, Pankalla E. Plastyfikatory do poli(chlorku winylu) na bazie surowców odnawialnych. *Przemysł Chemiczny*, 10, 795-802 (2022).
4. **Czogała, J.**, Turczyn R., Pankalla E. Assessments of classical dry-blending/moulding and solution casting PVC plasticization effectiveness – a comparative study. DOI: 10.21203/rs.3.rs-2015602/v1
5. **Czogała, J.**, Turczyn R., Łapkowski M., Kozieł K., Jurczyk S., Dziendziół P., Pankalla E. Metoda szybkiego szacowania przydatności nowych związków do plastyfikacji poli(chlorku winylu). *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* marzec-kwiecień 2023 (przedruk).

W recenzji:

1. **Czogała, J.**, Turczyn R., Pankalla E., Łapkowski M. Assessments of PVC plasticization effectiveness through the classical dry-blending/moulding and solution casting methods. *Scientific Reports*.

2. Zgłoszenia patentowe

1. Estry kwasu trimelitowego i izoprenol oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie estrów kwasu trimelitowego i izoprenol. Data zgłoszenia: 01.09.2022 r., nr P.442176;
2. Estry mieszane oraz sposób otrzymywania mieszanin estrów mieszanych w procesie transestryfikacji estrów 2-etyloheksyloowych kwasów tere- i ortoftalowego oraz trimelitowego oraz ich zastosowanie. Data zgłoszenia: 07.07.2023 r., nr P.445536.

3. Rozdziały z monografii

1. **Czogala J.**, Pankalla E., Łapkowski M., Turczyn R. Influence of the plasticized-PVC specimen preparation methods for testing of plasticization efficiency on the determined final product crucial properties; w *Silesian Meetings on Polymer Materials*. Polymat 2022, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, Zabrze 2022, ISBN 978-83-964446-0-8

4. Wystąpienia na konferencjach

1. **Czogala, J.**, Pankalla, E., Łapkowski, M., Turczyn, R. Plasticization efficiency of PVC - comparison of two blend's preparation methods *Complex Fluids and Soft Matter* Indian Institute of Technology Gandhinagar, 13-15 grudnia 2021 r. – komunikat ustny.
2. **Czogala, J.**, Pankalla, E., Łapkowski, M., Turczyn, R. Influence of plasticized-PVC preparation method on final product properties *Polymat* Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 17 marca 2022 r. – poster.
3. **Czogala, J.**, Pankalla, E., Łapkowski, M., Turczyn, R. Wpływ metody przygotowania próbki plastyfikowanego PCW na właściwości produktu *Innowacyjność Województwa Opolskiego w nowym okresie programowania Zielone Innowacje w przemyśle i rolnictwie Opolskie Centrum Rozwoju Gospodarki* 4-5 października 2022 r. - poster.
4. **Czogala, J.**, Turczyn, R., Łapkowski, M., New PVC plasticizers for demanding purposes *International Virtual Conference on Materials Science and Engineering* Fu Jen Catholic University, Taiwan; Crimson Vision Technology Limited and Hong Kong Baptist University, Hong Kong; Technical University of Varna, Bulgaria; Tokyo Institute of Technology and SCT, Inc., Japan, 16-17 czerwca 2023 r. – wystąpienie podczas sesji plenarnej.
5. **Czogala, J.**, Turczyn, R., Pankalla, E., Łapkowski, M. Modification of commonly used PVC plasticizers toward reduced migration *International Conference on Materials Science, Engineering & Technology* 7-9 września 2023 r. – komuniakat ustny.

Sumaryczny IF 4,748

Sumaryczna punktacja MNiSW 280

Cytowania: 41 (WoS), 55 (Google Scholar)