



**Politechnika
Śląska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Modyfikatory do tworzyw sztucznych na bazie
surowców odnawialnych**

Modifiers for plastics based on renewable raw
materials

mgr inż. Kerstin Ledniowska

Promotor pracy: dr hab. inż. Aleksandra Rybak

Opiekun pomocniczy: dr Hanna Nosal-Kovalenko

GLIWICE 2024

Rozprawa doktorska została przygotowana w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" oraz w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” współfinansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki., oznaczony numerem grantu DWD/4/21/2020.

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania swoim Promotorom:

***dr hab. inż. Aleksandrze Rybak** za opiekę naukową, nieocenioną pomoc i wsparcie podczas realizacji prac badawczych, a także za życzliwość, poświęcony czas, otwartość na dyskusję, cenne uwagi, przekazaną wiedzę oraz pomoc w redagowaniu tej pracy.*

***dr Hannie Nosal-Kovalenko** za zmotywowanie mnie do rozpoczęcia niniejszej pracy, za cierpliwość, zrozumienie oraz wsparcie na każdym etapie prowadzenia badań. Dziękuję również za cenne wskazówki, konstruktywne uwagi, przekazaną wiedzę, poświęcony czas oraz za pomoc w rozwiązywaniu problemów naukowych i redagowaniu tej pracy.*

*Serdecznie dziękuję wszystkim **Pracownikom Łukasiewicz – ICSO "Blachownia"**, z którymi miałam okazję współpracować w trakcie realizacji projektu doktorskiego, a w szczególności **Edwardowi, Dorocie, Markowi i Agacie**, a także **współpracownikom z Grupy Badawczej Analityka** za nieocenioną pomoc, życzliwość i przyjazną atmosferę.*

*Dziękuję **Dyrekcji Łukasiewicz – ICSO "Blachownia"** za umożliwienie zrealizowania niniejszej pracy doktorskiej.*

*Chciałabym również podziękować **Rodzinie** za wsparcie i wiarę w moje możliwości.*

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Modyfikatory do tworzyw sztucznych na bazie surowców odnawialnych

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie innowacyjnego bioplastyfikatora poli(chlorku winylu) (PVC), odpornego na migrację, składającego się z kombinacji estrów o zróżnicowanej długości łańcucha węglowodorowego, różnym stopniu rozgałęzienia i masie molowej. W pracy skoncentrowano się na syntezie i charakteryzacji bioplastyfikatorów opartych na surowcach odnawialnych, takich jak kwas oleinowy, kwas octowy, kwas bursztynowy i glikol propylenowy.

W ramach badań przeprowadzono syntezę kilku rodzajów bioplastyfikatorów, stosując zaawansowane techniki analityczne, w tym chromatografię gazową (GC/MS i GC/FID), chromatografię żelową (GPC), spektroskopię w podczerwieni (FTIR), spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR) oraz analizę termogravimetryczną (TGA), aby dokładnie określić strukturę chemiczną oraz stabilność termiczną otrzymanych związków. Ponadto, badano ich biodegradację oraz wyznaczano właściwości fizykochemiczne.

Efektywność bioplastyfikatorów w uplastycznianiu PVC została zweryfikowana poprzez przygotowanie kompozytów PVC oraz oznaczanie ich właściwości mechanicznych, termicznych, migracji plastyfikatora oraz temperatury zeszklenia. Wyniki tych badań porównano z tradycyjnymi plastyfikatorami ftalanowymi w celu oceny możliwości ich zastąpienia bezpiecznymi i ekologicznymi bioplastyfikatorami.

Badania wskazują, że zastosowanie bioplastyfikatorów na bazie kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego oraz glikolu propylenowego umożliwia uzyskanie materiałów PVC o dobrych właściwościach mechanicznych i termicznych, porównywalnych z właściwościami uzyskiwanymi przy użyciu komercyjnych plastyfikatorów. Wykazano, że bioplastyfikatory mogą skutecznie zastępować tradycyjne plastyfikatory, jednocześnie zmniejszając ich migrację i poprawiając bezpieczeństwo użytkowania.

Podsumowując, niniejsza praca przyczynia się do rozwoju nowoczesnych, ekologicznych materiałów plastyfikujących, które mogą znaleźć szerokie zastosowanie w produkcji bezpiecznych i zrównoważonych produktów PVC.

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW.....	8
1. WPROWADZENIE	11
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	12
2.1. Charakterystyka i historia plastyfikatorów	12
2.1.1. Definicja	12
2.1.2. Historia.....	13
2.2. Mechanizm plastyfikacji.....	14
2.2.1. Teoria smarności (<i>ang. lubricity theory</i>).....	15
2.2.2. Teoria żelowa (<i>ang. gel theory</i>).....	16
2.2.3. Teoria objętości swobodnej/wolnej objętości (<i>ang. free volume theory</i>)	16
2.3. Podział plastyfikatorów.....	17
2.3.1. Ze względu na ich masę cząsteczkową	17
2.3.2. Ze względu na rodzaj plastyfikacji	18
2.3.3. Ze względu na ich charakterystykę działania	20
2.4. Charakterystyka najważniejszych plastyfikatorów	21
2.4.1. Plastyfikatory petrochemiczne	21
2.4.2. Plastyfikatory produkowane z surowców odnawialnych	28
2.5. Poli(chlorek winylu) (PVC).....	38
2.6. Migracja plastyfikatorów	43
2.7. Rynek plastyfikatorów i producenci	44
2.8. Otrzymywanie plastyfikatorów.....	46
2.8.1. Estryfikacja.....	46
2.8.2. Epoksydacja	50
3. CEL I ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....	54
4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	56
4.1. Charakterystyka surowców.....	56
4.2. Aparatura	56
4.2.1. Aparatura wykorzystywana w procesie estryfikacji i epoksydacji w skali laboratoryjnej.....	56
4.2.2. Aparatura wykorzystywana w procesie estryfikacji i epoksydacji w skali wielkolaboratoryjnej.....	57
4.2.3. Aparatura wykorzystywana do przygotowania kompozytów PVC.....	58
4.3. Charakterystyka bioplastyfikatora	59

4.3.1.	Chromatografia gazowa	59
4.3.2.	Chromatografia żelowa	60
4.3.3.	Właściwości fizykochemiczne.....	60
4.3.4.	¹ H spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	61
4.3.5.	Biodegradacja	61
4.3.6.	Barwa.....	62
4.4.	Charakterystyka bioplastyfikatora i kompozytów PVC.....	63
4.4.1.	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera	63
4.4.2.	Termograwimetria.....	63
4.5.	Charakterystyka kompozytów PVC.....	64
4.5.1.	Twardość Shore'a A i D.....	64
4.5.2.	Gęstość	64
4.5.3.	Właściwości mechaniczne	64
4.5.4.	Migracja plastyfikatora	65
4.5.5.	Różnicowa kalorymetria skaningowa	65
4.5.6.	Barwa.....	65
4.6.	Synteza bioplastyfikatora.....	66
4.6.1.	Otrzymywanie bioplastyfikatora wariant 1 (epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego)	68
4.6.2.	Otrzymywanie bioplastyfikatora wariant 2 (estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego)	74
4.7.	Przygotowanie kompozytów PVC	77
4.7.1.	Przygotowanie mieszanek dry-blend	77
4.7.2.	Żelowanie mieszanek dry-blend.....	77
4.7.3.	Prasowanie żelowanego PVC.....	78
5.	WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE	80
5.1.	Wstępne próby otrzymywania bioplastyfikatora wariant 1	80
5.1.1.	ETAP 1 – dobór stosunku molowego reagentów oraz ilości katalizatora	80
5.1.2.	ETAP 2 – dobór ilości kwasu bursztynowego	86
5.1.3.	ETAP 3 – epoksydacja wiązań nienasyconych	90
5.2.	Wstępne próby otrzymywania bioplastyfikatora wariant 2	93
5.2.1.	ETAP 1 – dobór stosunku molowego reagentów	93
5.2.2.	ETAP 2 – dobór ilości kwasu bursztynowego	96
5.3.	Badania kompatybilności otrzymanych bioplastyfikatorów z PVC.....	99
5.3.1.	Bioplastyfikator wariant 1 (estry na bazie kwasu oleinowego)	99

5.3.2.	Bioplastyfikator wariant 2 (estry na bazie kwasu octowego)	102
5.3.3.	Wybór bioplastyfikatora o najlepszych właściwościach użytkowych do dalszych badań	106
5.4.	Bioplastyfikator wariant 1 – epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego	109
5.4.1.	Dobór ilości bioplastyfikatora wariant 1 w kompozytach PVC.....	109
5.4.2.	Dobór warunków przetwórstwa kompozytów PVC	127
5.4.3.	Dobór ilości kwasu bursztynowego oraz katalizatora w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1	147
5.4.4.	Dobór warunków epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1	159
5.4.5.	Synteza bioplastyfikatora wariant 1 w skali 3 kg oraz 6 kg w reaktorze o pojemności 15 dm ³	171
5.4.6.	Kompleksowa charakterystyka bioplastyfikatora wariant 1, otrzymanego w skali wielkolaboratoryjnej (6 kg).....	181
6.	PODSUMOWANIE	200
7.	BIBLIOGRAFIA	202
	SPIS RYSUNKÓW I TABEL	211
	DOROBEK NAUKOWY AUTORA.....	216
	ZAŁĄCZNIK – ANALIZA WIDM GC/MS.....	220

WYKAZ SKRÓTÓW

IUPAC – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej

PVC – poli(chlorek winylu) (*ang. poli(vinyl chloride)*)

P-PVC – elastyczny/plastyfikowany PVC

NP-PVC – sztywny/nieplastyfikowany PVC

T_g – temperatura zeszklenia

phr – części na sto części żywicy (*ang. parts per hundred resin*)

L_K – liczba kwasowa

L_{Ep} – liczba epoksydowa

L_I – liczba jodowa

L_{OH} – liczba hydroksylowa

L_Z – liczba zmydlenia

L_E – liczba estrowa

DEHP – ftalan di(2-etyloheksylu) znany też jako DOP (ftalan dioktylu)

DBP – ftalan dibutyli

DIDP – ftalan diizodecyli

DTDP – ftalan diizotridecyli

DEHA – adypinian di(2-etyloheksylu)

DEHZ – azelan di(2-etyloheksylu),

DEHSb – sebacynian di(2-etyloheksylu)

DINA – adypinian diizononyli

DINP – ftalan diizononyli

DEHT – tereftalan di(2-etyloheksylu)

DnOP – ftalan di-n-oktyli

BBP – ftalan benzylobutyli

TENTM – trimelitan tris(2-etyloheksylu)

TINTM – trimelitan triizononyli

DIDA – adypinian diizodecyli

DPGDB – dibenzoesan glikolu di-1,2-propylenowego

DEGDB – dibenzoesan glikolu dietylenowego

DINCH – di(izononylo)cykloheksano-1,2-dikarboksylan
TOF – fosforan tris(2-etyloheksylu)
ESBO – epoksydowany olej sojowy
ATBC – cytrynian acetylotributyłu
TBC – cytrynian tributylu
DES – bursztynian dietylu
DBS – bursztynian dibutyłu
DHS – bursztynian diheksylu
DEHS – bursztynian di(2-etyloheksylu)
DDS – bursztynian didecyłu
DDoDS – bursztynian didodecyłu
OSA – oligo(adypinian izosorbidu)
OSS – oligo(suberanian izosorbidu)
SDH – diheksanian izosorbidu
DIOP – ftalan diizooktylu
PLA – poli(kwas mlekowy)
DIN – Niemiecki Instytut Normalizacyjny
ISO – Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
ASTM – Amerykańskie Towarzystwo Badań i Materiałów
MEHP – ftalan mono(2-etyloheksylu)
CARG – średnia roczna stopa wzrostu
p-TSA – kwas p-toluenosulfonowy
MSA – kwas metanosulfonowy
TS – wytrzymałość na rozciąganie
EB – wydłużenie przy zerwaniu
OL – kwas oleinowy
OC – kwas octowy
GP – glikol propylenowy
KB – kwas bursztynowy
MOLGP – monooleinian glikolu propylenowego

EPOLGP – epoksydowany monooleinian glikolu propylenowego

DOLGP – dioleinian glikolu propylenowego

EPDOLGP – epoksydowany dioleinian glikolu propylenowego

MOCGP – monoocetan glikolu propylenowego

DOCGP – dioctan glikolu propylenowego

KBGP – estry kwasu bursztynowego i glikolu propylenowego

KB+GP – monobursztynian glikolu propylenowego

GP+KB+GP – dibursztynian glikolu propylenowego

KBOLGP – estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego

KB+MOLGP – ester kwasu bursztynowego i monooleinianu glikolu propylenowego

GP+KB+MOLGP – ester kwasu bursztynowego, glikolu propylenowego i monooleinianu glikolu propylenowego

MOLGP+KB+MOLGP – diester kwasu bursztynowego i monooleinianu glikolu propylenowego

EPKBOLGP – epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego

KB+EPMOLGP – epoksydowany ester kwasu bursztynowego i monooleinianu glikolu propylenowego

GP+KB+EPMOLGP – epoksydowany ester kwasu bursztynowego, glikolu propylenowego i monooleinianu glikolu propylenowego

EPMOLGP+KB+EPMOLGP – epoksydowany diester kwasu bursztynowego i monooleinianu glikolu propylenowego

KBOCGP – estry kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego

KB+MOCGP – ester kwasu bursztynowego i monoocetanu glikolu propylenowego

GP+KB+MOCGP – ester kwasu bursztynowego, glikolu propylenowego i monoocetanu glikolu propylenowego

MOCGP+KB+MOCGP – diester kwasu bursztynowego i monoocetanu glikolu propylenowego

1. WPROWADZENIE

W przemyśle tworzyw sztucznych, szczególnie w produkcji poli(chlorku winylu) (PVC) kluczową rolę odgrywają plastyfikatory. Ich główną funkcją jest zmiękczenie polimerów, poprawiając ich przetwarzalność i nadając im elastyczność [1]. Tradycyjne plastyfikatory, takie jak ftalany np. ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP) czy ftalan dibutyłu (DBP), są powszechnie stosowane ze względu na ich skuteczność w uplastycznianiu PVC i niski koszt produkcji. Jednakże mogą migrować z materiałów polimerowych do otoczenia, powodując zanieczyszczenie gleb i wód, a także mogące wpływać na zdrowie człowieka poprzez zaburzać pracę układu hormonalnego [2]. W odpowiedzi na te obawy i rosnącą świadomość ekologiczną, przepisy prawne w wielu krajach ograniczają stosowanie niektórych ftalanów, co stymuluje rozwój nowych, przyjaznych dla środowiska, bezpieczniejszych alternatyw takich jak bioplastyfikatory.

Bioplastyfikatory są otrzymywane z surowców odnawialnych, takich jak oleje roślinne, kwasy tłuszczowe i inne kwasy organiczne oraz alkohole, tworząc z ich udziałem estry. Ich stosowanie nie tylko zmniejsza zależność od surowców petrochemicznych, ale także obniża emisję substancji szkodliwych do środowiska. Ponadto, bioplastyfikatory najczęściej są także biodegradowalne, co czyni je bardziej atrakcyjnymi w kontekście zrównoważonego rozwoju. Zastosowanie bioplastyfikatorów nie tylko przyczynia się do poprawy ekologiczności produktów z PVC, ale także może otworzyć nowe możliwości dla przemysłu chemicznego. Zastosowanie surowców odnawialnych wpisuje się w globalne dążenia do zrównoważonego rozwoju i ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. Ponadto, rozwój technologii bioplastyfikatorów stwarza potencjał dla innowacyjnych zastosowań w medycynie, opakowaniach spożywczych i innych dziedzinach, gdzie bezpieczeństwo i ekologia odgrywają kluczową rolę.

W niniejszej rozprawie doktorskiej zostaną przedstawione różne aspekty związane z syntezą i charakterystyką bioplastyfikatorów. Szczególną uwagę poświęcono metodom ich wytwarzania, w tym procesom estryfikacji i epoksydacji, oraz analizie ich właściwości fizykochemicznych. Ponadto wprowadzenie bioplastyfikatorów do matrycy polimerowej wymaga przeprowadzenia szeregu badań nad ich kompatybilnością z polimerem, przez co zbadano m.in. wpływ dodatku bioplastyfikatora na właściwości mechaniczne i termiczne PVC oraz wyznaczono jego migrację.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Charakterystyka i historia plastyfikatorów

2.1.1. Definicja

Plastyfikatory są ważną klasą związków szeroko stosowanych jako dodatki w przemyśle polimerów, poprawiające właściwości i charakterystykę przetwórczą polimerów. Plastyfikator to dodatek, który po dodaniu do innego materiału sprawia, że jest on bardziej miękki lub giętki. Chociaż tę definicję można zastosować do różnych produktów, słowo „plastyfikator” ogólnie odnosi się do materiałów stosowanych w tworzywach sztucznych [1]. Definicja plastyfikatorów przyjęta przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) w 1951 roku jest nadal ogólnie przyjęta i stosowana: „*Plastyfikator to substancja lub materiał włączony do materiału (zwykle tworzywa sztucznego lub elastomeru) w celu zwiększenia jego elastyczności, urabialności lub rozciągliwości*”. Związki te mają na celu zmniejszenie napięcia odkształcenia, twardości, gęstości, lepkości i ładunku elektrostatycznego polimeru, przy jednoczesnym zwiększeniu elastyczności łańcucha polimeru poprzez obniżenie temperatury zeszklenia (T_g) i odporności na pękanie [3].

Plastyfikatory są stosowane w wielu polimerach, ale około 90% światowej produkcji plastyfikatorów jest wykorzystywane do produkcji elastycznego PVC [4]. Są one używane w ilości od 10 do 100 phr w zależności od przeznaczenia finalnego produktu. W elastycznym PVC stosuje się około 50 phr plastyfikatora. Większe ilości mogą zmienić twardy, sztywny nieplastyfikowany PVC w miękki materiał gumowaty [5]. Phr (*ang. parts per hundred resin*) w poli(chlorku winylu) odnosi się do ilości plastyfikatora obecnego w PVC w stosunku do 100 części polimeru (PVC). Jest to wskaźnik, który określa procentowy udział plastyfikatora w mieszaninie z PVC i jest używany do kontrolowania elastyczności, miękkości i innych właściwości mechanicznych PVC [5].

Plastyfikator powinien być kompatybilny z materiałem polimerowym; a także powinien być stabilny, charakteryzować się trwałością, niską lotnością, słabym zapachem, niską toksycznością, słabym kolorem oraz być obojętnym i nie powodować negatywnych interakcji z innymi niezbędnymi składnikami mieszanki polimerowej [5].

2.1.2. Historia

Pierwsze próby stosowania plastyfikatorów skupiały się głównie na materiałach nitrocelulozowych. W połowie lat pięćdziesiątych XIX wieku Alexander Parkes opracował nowy rodzaj nitrocelulozy, używając różnych olejów do zmiękczenia kruchego polimeru. Za pomocą tej technologii razem z Danielem Spill próbował stworzyć nową branżę tworzyw sztucznych. Niestety, ich wybór oleju rycynowego jako plastyfikatora okazał się nietrafiony - olej wydzielał się, uniemożliwiając produkcję materiałów o odpowiedniej jakości [1]. Kilka lat później John Wesley Hyatt opracował proces plastyfikacji nitrocelulozy, co doprowadziło do skutecznej komercjalizacji jego tworzyw sztucznych, nazwanych później celuloidem [6]. Hyatt użył kamfory jako plastyfikatora i zastosował mieszanie na gorąco. Niemniej jednak, kamfora miała dwie wady: była kosztowna i miała charakterystyczny zapach, co sprawiało trudności w wielu zastosowaniach. W miarę rozwoju tej technologii, zaczęto poszukiwać nowych i lepszych plastyfikatorów. Materiały oparte na substancjach naturalnych dominowały na rynku plastyfikatorów przez większość XIX wieku, ale na początku XX wieku zaczęto eksperymentować z nowymi chemicznymi związkami, takimi jak ftalany i fosforany. W 1912 roku fosforan trifenylu został przetestowany jako zamiennik oleju kamforowego, co zapoczątkowało erę plastyfikatorów estrowych. W latach dwudziestych, z powodu rosnącego zapotrzebowania na farby nitrocelulozowe z plastyfikatorami, dwa ważne związki, fosforan trikretylu i ftalan dibutyli (DBP), zostały skomercjalizowane. Wiele z głównych plastyfikatorów poli(chlorku winylu), które obecnie są powszechnie używane, było po raz pierwszy testowanych z nitrocelulozą. Estry kwasu ftalowego stały się najważniejszą klasą plastyfikatorów, a w 1930 roku wprowadzono do tej grupy plastyfikator ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP), zwany także ftalanem dioktylu (DOP). Od tego czasu DEHP stał się najczęściej stosowanym plastyfikatorem w przemyśle [5,7]. W obecnych badaniach naukowych często używa się skrótu DEHP dla tego plastyfikatora. Powód tego jest taki, że w latach siedemdziesiątych, gdy naukowcy zaczęli badać aspekty zdrowotne plastyfikatora oznaczanego jako "DOP", często mylnie zakładali, że DOP odnosi się do ftalanu di-n-oktylu zamiast ftalanu di(2-etyloheksylu). Wprowadzono więc akronim DEHP, aby zminimalizować to zamieszanie [1].

W raporcie opublikowanym w 1943 roku wspomniano, że aż 20 000 różnych substancji chemicznych zostało zaproponowanych lub przetestowanych jako potencjalne plastyfikatory [8]. Na podstawie tej liczby można przypuszczać, że dzisiaj, 70 lat po publikacji tego raportu,

całkowita liczba substancji chemicznych, które zostały opisane lub zaproponowane do potencjalnego zastosowania jako plastyfikatory, może zbliżyć się do 30 000. Z tej olbrzymiej liczby tylko około 100–150 opiera się na estrach ftalanów, co oznacza, że większość tych proponowanych plastyfikatorów to substancje nieftalanowe. Dlaczego więc ftalany stały się dominującymi plastyfikatorami? Wynika to z tego, że żaden z alternatywnych związków nie był w stanie dorównać ich wydajności, niższemu kosztowi produkcji, wyjątkowej jakości i dostępności, jakie można osiągnąć za pomocą estrów ftalanowych [1].

Obecnie na całym świecie produkuje się około 100 różnych plastyfikatorów, chociaż tylko około 50 z nich jest klasyfikowanych jako ważne z handlowego punktu widzenia. Z tych 50 produktów tylko 7 plastyfikatorów stanowi ponad 80% światowego rynku plastyfikatorów, są to ftalan di(2-etyloheksylu), ftalan diizononylu, ftalan diizodecyłu, tereftalan di(2-etyloheksylu), epoksydowany olej sojowy, ftalan benzylobutyłu i di(izononylo)cykloheksano-1,2-dikarboksylan. Około 90% wszystkich plastyfikatorów jest używanych do produkcji plastyfikowanych lub elastycznych materiałów PVC [1]. Z tego powodu większość informacji omówionych w rozdziale drugim będzie dotyczyła plastyfikatorów PVC.

2.2. Mechanizm plastyfikacji

Aby plastyfikator mógł modyfikować właściwości polimeru, należy go wprowadzić do matrycy polimerowej i dokładnie wymieszać. Zwykle przeprowadza się to przez mieszanie polimeru i plastyfikatora w podwyższonej temperaturze, następnie otrzymany materiał jest formowany w pożądany kształt i schładzany. Różne plastyfikatory będą wykazywać zróżnicowane właściwości zarówno pod względem łatwości, z jaką tworzą plastyfikowany materiał, jak i wynikających z tego właściwości fizycznych elastycznego produktu [1].

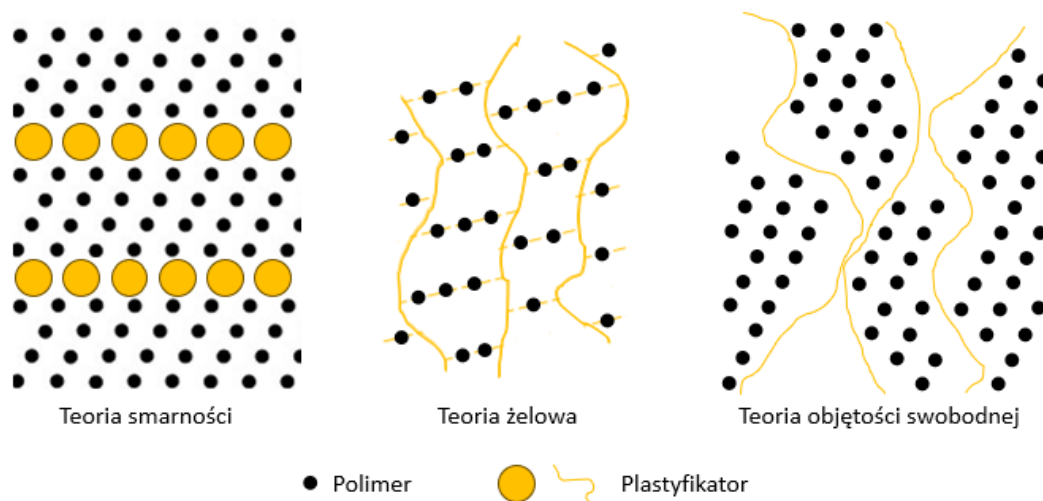
W procesie plastyfikacji aby plastyfikator był skuteczny, musi mieć możliwość poruszania się w matrycy polimerowej. Z tego względu w większości przypadków w procesie tym nie zachodzi tworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy plastyfikatorem a polimerem. Zdolność do plastyfikacji jest znacznie zmniejszona jeśli cząsteczki plastyfikatora są przyłączone do polimeru. Znaczenie ruchliwości plastyfikatora ilustrują prace Navarro i in. [9], którzy wykazali, że gdy plastyfikator (DEHP) jest chemicznie związany z PVC, to temperatura zeszklenia (T_g) PVC zmienia się z -35°C dla układu plastyfikowanego DEHP do około $+40^\circ\text{C}$ dla układu z plastyfikatorem DEHP związanym chemicznie z matrycą polimerową. Ograniczenie ruchliwości plastyfikatora zmieniło przydatny plastyfikowany materiał PVC o bardzo dobrej

elastyczności w niskich temperaturach w nieelastyczny, sztywny plastik, kruchy w temperaturze pokojowej.

W latach 1930–1950 opracowano kilka teorii wyjaśniających proces plastyfikacji, m.in. teoria smarności i teoria żelowa, które powstały równolegle, oraz teoria objętości swobodnej, która powstała kilka lat później niż pozostałe dwie i jest wykorzystywana współcześnie [3,10]. Choć większość badań procesu uplastycznienia skupiała się na PVC, wiele z tych informacji można dostosować do innych systemów polimerowych [1]. Wyróżnia się także kinetyczne lub mechanistyczne teorie plastyfikacji, które postrzegają związek między polimerem a plastyfikatorem oraz między plastyfikatorem a plastyfikatorem jako przejściowy i stale się zmieniający. Ugrupowania tworzą się, znikają, a następnie reformują. Przy małych zawartościach plastyfikatora w PVC dominują asocjacje plastyfikator-polimer, natomiast przy dużych zawartościach plastyfikatora dominują asocjacje plastyfikator-plastyfikator [11]. Ponadto wyróżnia się także matematyczne modele plastyfikacji, takie jak te opracowane przez Mauritzę i Storey'a [12], które próbują przewidzieć T_g uplastycznionego PVC na podstawie temperatur zeszklenia polimeru i plastyfikatora. Skuteczność plastyfikatora w obniżaniu temperatury zeszklenia zależy od cech strukturalnych plastyfikatora, takich jak długość i rozgałęzienie łańcuchów bocznych.

2.2.1. Teoria smarności (*ang. lubricity theory*)

Teorię smarności opracowali Kirkpatrick [13], Clark [14], Houwink [15] i inni [11]. Zgodnie z tą teorią funkcją plastyfikatora jest zmniejszenie tarcia międzycząsteczkowego pomiędzy cząsteczkami polimeru. Zakłada się, że nieplastyfikowane łańcuchy polimeru nie poruszają się swobodnie ze względu na nieregularności powierzchni i siły przyciągania van der Waalsa, a plastyfikator działa jak molekularny smar, który wnika pomiędzy warstwy polimeru, umożliwiając łańcuchom polimeru swobodne poruszanie się, gdy do tworzywa sztucznego zostanie przyłożona siła. Zatem zgodnie z tą teorią plastyfikowany polimer można przedstawić jako równoległe, naprzemienne warstwy polimeru i plastyfikatora (Rys. 1) [3,10].



Rys. 1 Teorie plastyfikacji.

2.2.2. Teoria żelowa (*ang. gel theory*)

Żelową teorię plastyfikacji opracowali Aiken i in. [11,16], która opiera się na założeniu, że funkcją plastyfikatora jest zmniejszenie liczby luźnych połączeń pomiędzy łańcuchami polimeru, które utworzyły trójwymiarową strukturę plastra miodu lub żelu. Częsteczki polimeru mogą być luźno powiązane ze sobą za pomocą takich oddziaływań, jak siły van der Waalsa lub domeny krystaliczne, a plastyfikator oddziela łańcuchy polimeru, umożliwiając cząsteczkom polimeru swobodniejszy ruch (Rys. 1)

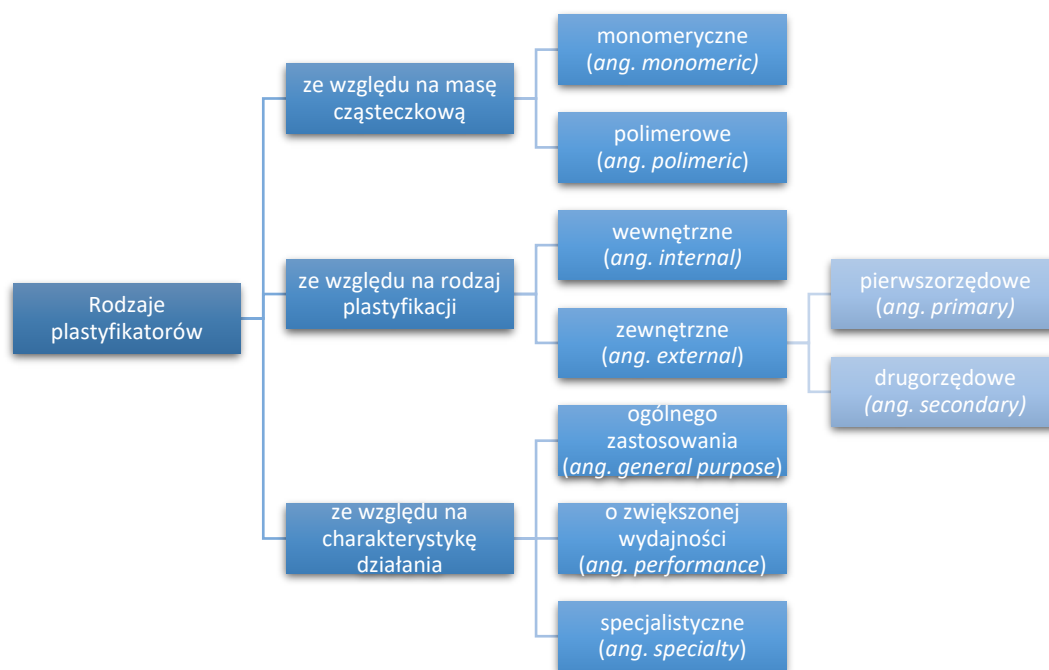
2.2.3. Teoria objętości swobodnej/wolnej objętości (*ang. free volume theory*)

Wolna objętość jest miarą przestrzeni wewnętrznej dostępnej w matrycy polimerowej. Wraz ze wzrostem wolnej objętości wzrasta swoboda ruchu łańcuchów polimerowych (Rys. 1). Polimer w stanie szklistym ma wewnętrzną strukturę o niewielkiej wolnej objętości, w związku z czym cząsteczki nie mogą się swobodnie poruszać, przez co materiał jest sztywny i twardy. Swobodna objętość powstaje w wyniku ruchu końcowych grup polimeru, bocznych łańcuchów polimeru i wewnętrznych ruchów polimeru. Po dodaniu do matrycy polimerowej cząsteczek plastyfikatora i podgrzaniu polimeru powyżej temperatury zeszklenia energia cieplna wzrasta, zwiększa się ruch molekularny, a łańcuchy polimeru oddzielają się, tworząc większą wolną objętość, która jest utrzymywana podczas schładzania takiej mieszaniny polimerowej zawierającej plastyfikator, dzięki czemu tworzywo sztuczne jest bardziej giętkie i elastyczne [1,3,11,17].

2.3. Podział plastyfikatorów

W tematyce plastyfikatorów pojawia się wiele różnych schematów i propozycji ich klasyfikacji. Jednym z powszechnie stosowanych podejść jest klasyfikacja plastyfikatorów na podstawie ich masy cząsteczkowej, gdzie można wyróżnić plastyfikatory monomeryczne i polimerowe. Plastyfikatory można również podzielić ze względu na rodzaj plastyfikacji, które dzielą się na wewnętrzne i zewnętrzne. Ponadto można wyróżnić plastyfikatory pierwszo- i drugorzędowe, które zaliczają się do plastyfikatorów zewnętrznych. Podział plastyfikatorów przedstawiono na Rys. 2 [1,5,11].

Jednak z praktycznego punktu widzenia wszystkie typy plastyfikatorów klasyfikuje się na trzy grupy ze względu na ich budowę chemiczną i związaną z nią charakterystyką działania w polimerze. Do tych trzech grup należą plastyfikatory ogólnego zastosowania, o zwiększonej wydajności i specjalistyczne [7,18].



Rys. 2 Klasyfikacja plastyfikatorów.

2.3.1. Ze względu na ich masę cząsteczkową

2.3.1.1. Plastyfikatory monomeryczne (*ang. monomeric plasticizers*)

Plastyfikatory monomeryczne to produkty, które charakteryzują się jedną, często unikalną strukturą chemiczną. Są to przeważnie estry o masie cząsteczkowej wynoszącej zwykle od 300 do 600 g/mol, cechujące się wysoką temperaturą wrzenia, stosunkowo niską lepkością oraz stabilnością termiczną i chemiczną. Typowymi niskocząsteczkowymi

plastyfikatorami zewnętrznymi do PVC są estry uzyskiwane z reakcji kwasów lub bezwodników kwasowych z alkoholami lub glikolami. Do plastyfikatorów monomerycznych zalicza się przeważnie estry ftalowe, tereftalowe, adypinianowe i fosforanowe [1,5,19].

2.3.1.2. Plastyfikatory polimerowe (*ang. polymeric plasticizers*)

Plastyfikatory polimerowe to produkty charakteryzujące się dużą ilością powtarzających się jednostek molekularnych. Zazwyczaj są to poliestry, które nie mają jednej konkretnej masy cząsteczkowej, a ich właściwości są określane przez średnią masę cząsteczkową i rozkład mas cząsteczkowych. Masa cząsteczkowa plastyfikatora polimerowego może mieścić się w zakresie od 1000 g/mol do ponad 10 000 g/mol, przy czym wartość około 3000 g/mol stanowi średnią masę cząsteczkową dla typowego produktu. Plastyfikatory polimerowe cechują się niższą lotnością i większą trwałością w porównaniu z plastyfikatorami monomerycznymi. Niemniej jednak, są trudniejsze w użyciu ze względu na wyższą lepkość, co może prowadzić do problemów z przetwarzalnością. Ponadto, są zazwyczaj droższe. W związku z tym plastyfikatory polimerowe są stosowane tam, gdzie bezwzględnie wymagana jest większa trwałość, choć zwykle wiąże się to z wyższymi kosztami finalnego produktu [1,5,19].

2.3.2. Ze względu na rodzaj plastyfikacji

2.3.2.1. Plastyfikatory wewnętrzne (*ang. internal plasticizers*)

Plastyfikatory wewnętrzne wprowadza się podczas procesu polimeryzacji, przez co plastyfikator jest chemicznie związany z matrycą polimerową. W rezultacie związki z elastycznym segmentem stają się integralną częścią głównego łańcucha polimerowego. Plastyfikację wewnętrzną uzyskuje się poprzez kopolimeryzację lub szczepienie pierwotnego polimeru [11,17]. Ten chemiczny sposób plastyfikacji jest mniej powszechny, co sprawia, że plastyfikatory wewnętrzne są rzadziej stosowane, często do konkretnych celów. Stabilne i silne wiązania kowalencyjne nie pozwalają w swobodny sposób dostosowywać właściwości końcowych tworzywa [20].

2.3.2.2. Plastyfikatory zewnętrzne (*ang. external plasticizers*)

Plastyfikatory zewnętrzne nie tworzą wiązań kowalencyjnych z polimerem, są jedynie mieszane z nim fizycznie w podwyższonych temperaturach. Plastyfikatory te działają głównie

poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe, takie jak oddziaływania Van der Waalsa czy wiązania wodorowe, które zmiękczejają polimer i zwiększają jego elastyczność. Zaletą takiego uplastyczniania polimerów jest niższy koszt w stosunku do plastyfikatorów wewnętrznych. Pozwala to producentowi na swobodę w opracowywaniu receptur umożliwiających wytwarzanie tworzyw o różnej elastyczności poprzez dodanie różnych ilości plastyfikatora w zależności od pożądanego końcowego zastosowania. Jednakże wadą jest to, że w przypadku braku wiązań chemicznych między plastyfikatorem zewnętrznym a polimerem, istnieje ryzyko migracji plastyfikatora z matrycy polimerowej [11,20].

2.3.2.3. Plastyfikatory pierwszorzędowe (pierwotne) (*ang. primary plasticizers*)

Plastyfikatory pierwszorzędowe to produkty, które stanowią jedyny plastyfikator dodawany do polimeru albo główny plastyfikator stosowany w mieszankach plastyfikatorów. Obniżają one temperaturę zeszklenia oraz zwiększają wydłużenie i miękkość polimeru. Są to związki zawierające grupy polarne i charakteryzują się dużą zdolnością solwatacji z PVC, przez co wykazują bardzo dobrą mieszalność z polimerem we wszystkich proporcjach. Do podstawowych plastyfikatorów pierwszorzędowych zaliczają się adypiniany, cytryniany, sebacyniany, azelainiany, trimelitany, estry kwasu fosforowego lub związki epoksydowe. Jednakże ftalany są najpowszechniejsze [5,11].

2.3.2.4. Plastyfikatory drugorzędowe (wtórne) (*ang. secondary plasticizers*)

Plastyfikatory drugorzędowe zawierają grupy, które są mniej polarne, przez co wykazują ograniczoną rozpuszczalność i kompatybilność z polimerem, dlatego stosuje się je w mniejszych ilościach i w mieszaninie z plastyfikatorem pierwszorzędowym. Zazwyczaj dodaje się je w celu poprawy określonych właściwości, takich jak elastyczność w niskich temperaturach, zmniejszona palność, zwiększona efektywność przetwarzania lub obniżenie kosztów produkcji. Dodatkowo po dodaniu do polimeru w obecności plastyfikatora pierwszorzędowego zwiększają działanie uplastyczniające plastyfikatora głównego. To, czy plastyfikator zostanie sklasyfikowany jako pierwotny czy wtórny, zależy od różnych czynników, w tym jego struktury chemicznej, zawartości kluczowych grup funkcyjnych i ostatecznego zastosowania produktu. Istnieje płynna granica między plastyfikatorami pierwotnymi i wtórnymi. Często plastyfikator w układzie, gdzie jest dodawany do mieszaniny innych plastyfikatorów można uznać za plastyfikator drugorzędowy, natomiast stosowany w większych ilościach w innym systemie jest plastyfikatorem głównym - pierwszorzędowym.

Do plastyfikatorów drugorzędowych zaliczają się alifatyczne i aromatyczne chlorowane węglowodory oraz epoksydowane estry nienasyconych kwasów tłuszczowych pochodzących z roślin [5,11].

2.3.3. Ze względu na ich charakterystykę działania

2.3.3.1. Plastyfikatory ogólnego zastosowania (*ang. general purpose plasticizers*)

Plastyfikatory ogólnego zastosowania to substancje, które nadają PVC odpowiednią elastyczność, osiągając jednocześnie optymalne właściwości tworzywa przy zachowaniu jak najniższych kosztów produkcji. Kategoria plastyfikatorów ogólnego zastosowania obejmuje około 80% wszystkich obecnie stosowanych plastyfikatorów. W tej kategorii znajdują się m.in. ftalany dialkylowe, począwszy od diizoheptylu (DIHP) aż do diizodecyłu (DIDP) [1,7,18].

2.3.3.2. Plastyfikatory o zwiększonej wydajności (*ang. performance plasticizers*)

Plastyfikatory o zwiększonej wydajności wykazują dodatkowe właściwości użytkowe, pożądane w elastycznym PVC, ponad to, co oferują plastyfikatory ogólnego zastosowania, choć wiąże się to z wyższymi kosztami produkcji. Są to plastyfikatory m.in. o niskiej lotności czy do zastosowań niskotemperaturowych. Plastyfikatory o niskiej lotności charakteryzuje stosunkowo wysoka masa cząsteczkowa i są to np. ftalany o masie cząsteczkowej większej niż ftalan diizodecyłu (DIDP) (446 g/mol), a także trimelitany (trimelitan tris(2-etyloheksylu)) czy poliestry. Niemniej jednak ftalany o masie cząsteczkowej większej niż ftalan diizotridecyłu (DTDP) (530 g/mol) tracą kompatybilność z PVC. Natomiast plastyfikatory niskotemperaturowe charakteryzuje struktura liniowa. Standardowym, najczęściej stosowanym plastyfikatorem w tej klasie jest adypinian di(2-etyloheksylu) (DEHA), ale także można wyróżnić azelan di(2-etyloheksylu) (DEHZ), sebacynian di(2-etyloheksylu) (DEHSb) i adypinian diizononylu (DINA), które są wykorzystywane w zastosowaniach niskotemperaturowych, gdzie wymagana jest mniejsza lotność plastyfikatora [1,7,18].

2.3.3.3. Plastyfikatory specjalistyczne (*ang. specialty plasticizers*)

Plastyfikatory specjalistyczne, czyli takie o specjalnych właściwościach i zastosowaniach. Wykorzystuje się je w produkcji wysokiej jakości wyrobów, gdzie standardowe plastyfikatory ogólnego zastosowania nie spełniają wymagań lub są niewystarczające. Zapewniają między innymi takie właściwości jak: stabilność, niska migracja i niepalność. Niewiele ftalanów spełnia

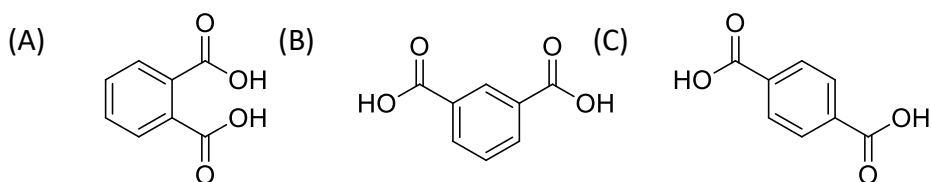
te wymagania. Do plastyfikatorów specjalistycznych zaliczane są plastyfikatory poliestrowe, które charakteryzują się niską lotnością, a także niewielkim wydzielaniem dymu w warunkach pożarowych. Plastyfikatory epoksydowe zapewniają z kolei dodatkową stabilność cieplną PVC. Natomiast fosforany i plastyfikatory halogenowe zapewniają właściwości opóźniające palenie. Te specjalistyczne właściwości wiążą się z jeszcze wyższymi kosztami niż w przypadku plastyfikatorów o zwiększonej wydajności [1,7,18].

2.4. Charakterystyka najważniejszych plastyfikatorów

2.4.1. Plastyfikatory petrochemiczne

2.4.1.1. Ftalany

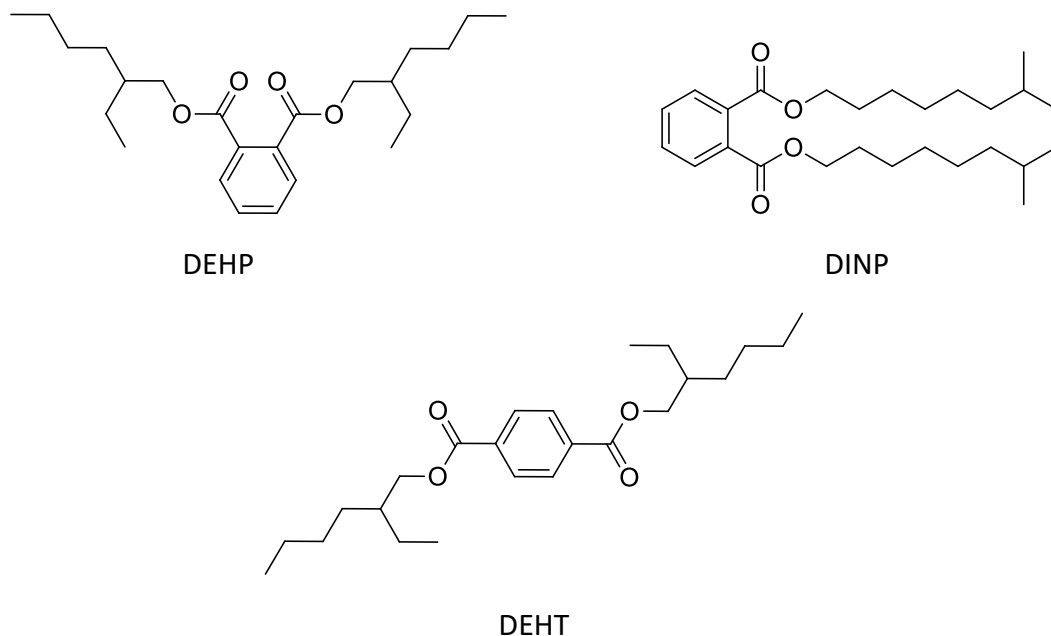
Istnieją trzy formy izomeryczne kwasów ftalowych, z których uzyskuje się estry wykorzystywane w przemyśle PVC. Wyróżnia się estry oparte na kwasie ortoftalowym, izoftalowym i tereftalowym, których struktury przedstawiono na Rys. 3. Spośród tych rodzajów estrów najbardziej popularne są ftalany, czyli estry kwasu ortoftalowego, otrzymywane przez estryfikację bezwodnika ftalowego z dwoma równoważnikami molowymi alkoholu lub mieszaniny alkoholi. Zazwyczaj stosuje się alkohole od 6 do 13 atomów węgla (C6 – C13), ponieważ estry wykonane z alkoholi o 4 lub 5 atomach węgla są bardziej lotne i podatne na migrację. Próby zmniejszenia lotności poprzez zwiększenie masy cząsteczkowej ftalanu, skutkują ograniczeniami kompatybilności. Praktyczną górną granicą jest ester ftalanu o rozgałęzionym łańcuchu o 13 atomach węgla (C13) lub liniowym o 11 atomach węgla (C11), np. ftalan ditridecyłu. Estry ftalanów przygotowane z alkoholi o dużej masie cząsteczkowej (C14 i więcej) nie są kompatybilne z PVC [1,5,10].



Rys. 3 Struktura chemiczna kwasu ortoftalowego (A), izoftalowego (B) i tereftalowego (C).

Estry ftalanów stanowią największą grupę plastyfikatorów chemicznych, z których ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP) i ftalan diizononylu (DINP) są dwoma najczęściej stosowanymi plastyfikatorami na świecie (Rys. 4). Stanowią one aż 80% całej produkcji plastyfikatorów, a DEHP jest zdecydowanie najczęściej używanym ftalanem, odpowiadającym za połowę

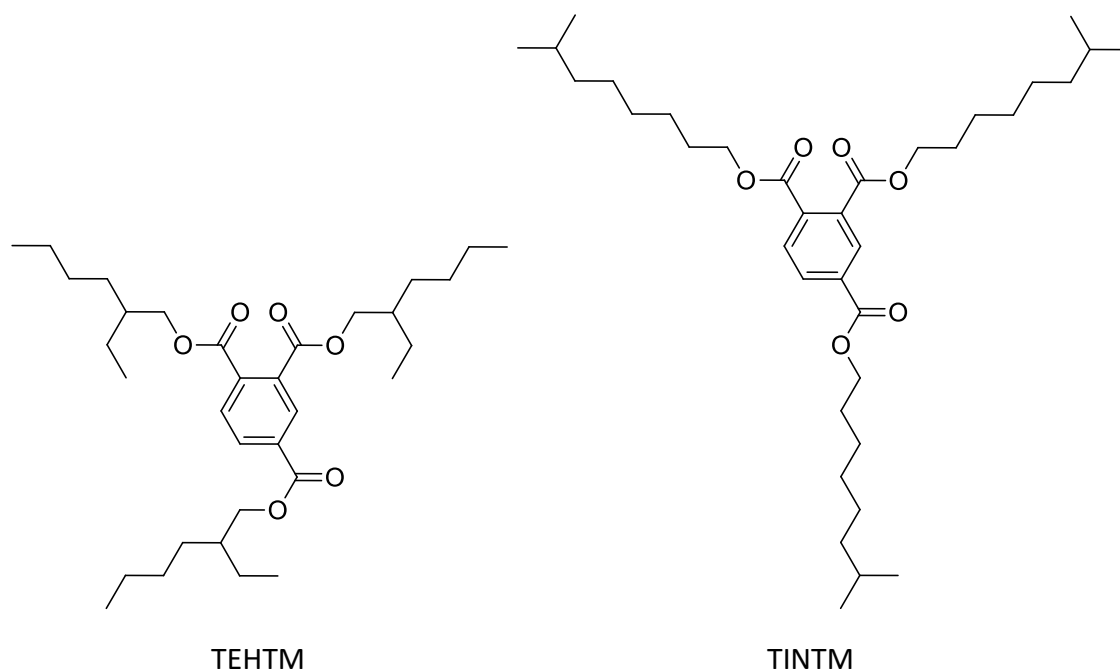
światowej produkcji ftalanów. Jego popularność wynika z tego, że jest najbardziej ekonomicznie dostępnym plastyfikatorem o niskiej lotności. Oprócz DEHP i DINP w produktach konsumenckich stosuje się również ftalan dibutyłu (DBP), ftalan diizodecyłu (DIDP), tereftalan di(2-etyloheksylu) (DEHT), ftalan di-n-oktylu (DnOP) i ftalan benzylobutyłu (BBP). Plastyfikatory te łączą wiele pożądanych cech, takich jak doskonała kompatybilność, wysoka zdolność żelowania, niska lotność, odporność na wodę i niski koszt. Ich zastosowania przemysłowe sięgają od medycznych tworzyw sztucznych, podłóg, pokryć ściennych, zabawek, kabli po opakowania żywności [17]. Pomimo ich licznych zalet, główną wadą tych substancji jest ich toksyczność, co może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzkiego i środowiska [21,22]. Badania naukowe wykazały, że plastyfikatory ftalanowe mogą zwiększać ryzyko występowania astmy, zapalenia oskrzeli i nowotworów [23,24]. Dlatego wiele krajów wprowadza zakazy stosowania plastyfikatorów ftalanowych w produktach z PVC, takich jak zabawki dla dzieci, opakowania żywności czy wyroby medyczne, co ogranicza rozwój tego segmentu rynku plastyfikatorów [25,26]. Różnice strukturalne mają istotny wpływ na profil toksyczności plastyfikatora, na przykład DEHT ma bardzo podobną strukturę do DEHP (Rys. 4), z tą różnicą, że podstawienie pierścienia aromatycznego zachodzi w pozycji 1,4 w DEHT, podczas gdy w DEHP ma miejsce w pozycji 1,2. Przez co DEHT jest bezpieczniejszy niż DEHP [1].



Rys. 4 Struktura chemiczna DEHP, DINP i DEHT.

2.4.1.2. Trimelitany

Estry trimelitanowe są stosowane jako plastyfikatory pierwszorzędowe w aplikacjach, które wymagają większej trwałości. Otrzymuje się je poprzez estryfikację bezwodnika trimelitowego z trzema równoważnikami molowymi alkoholu. Ich struktura jest podobna do struktury ftalanów (Rys. 5), z tą różnicą, że posiadają trzecią grupę estrową w pierścieniu aromatycznym. Ta trzecia grupa estrowa zwiększa masę cząsteczkową i poprawia kompatybilność plastyfikatora z PVC. Dlatego związki te są mniej lotne, wykazują lepszą odporność na wilgoć i wodę oraz charakteryzują się lepszą stabilnością termiczną w porównaniu z plastyfikatorami ftalanowymi. Często stosuje się je w produktach z plastyfikowanego PVC, narażonych na długotrwałe działanie podwyższonych temperatur. Liniowe trimelitany wykazują lepszą elastyczność w niskich temperaturach i są łatwiejsze w przetwarzaniu, w porównaniu z ich rozgałęzionymi odpowiednikami. Jednak wraz ze wzrostem długości łańcucha alkoholowego ich lepkość znacznie wzrasta. Typowymi estrami z tej grupy plastyfikatorów są trimelitan tris(2-etyloheksylu) (TEHTM) czy trimelitan triizononylu (TINTM), których strukturę chemiczną przedstawiono na Rys. 5 [1,5].



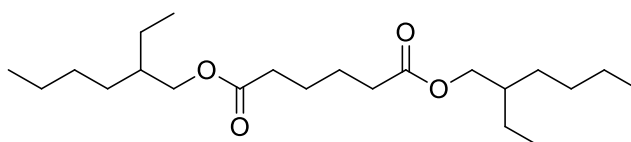
Rys. 5 Struktura chemiczna TEHTM i TINTM.

2.4.1.3. Adypiniiany, azealiiany i sebacyniiany

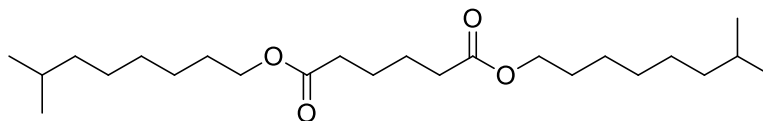
Diestry alifatyczne stanowią grupę plastyfikatorów niskotemperaturowych. Znajdują one szerokie zastosowanie w celu poprawy elastyczności i odporności na pękanie w niższych temperaturach produktów z plastyfikowanego PVC. Plastyfikatory te otrzymuje się najczęściej

na drodze reakcji estryfikacji liniowych kwasów dikarboksylowych (od C6 do C10) z alkoholami jednowodorotlenowymi. Najpopularniejszymi kwasami dikarboksylowymi stosowanymi do ich syntezy są kwas adypinowy (C6), azelainowy (C9) i sebacynowy (C10). W przypadku alkoholi, preferowane są te o rozgałęzionej strukturze. Produkty o większym znaczeniu handlowym często opierają się na 2-etyloheksanolu, choć stosuje się również alkohol izodecylový czy alkohol izononylový. Unika się alkoholi liniowych, ponieważ ich estry mają tendencję do krystalizacji w stosunkowo wysokich temperaturach.

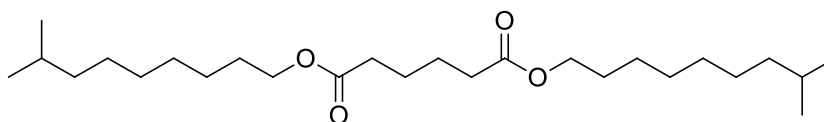
Do najważniejszych plastyfikatorów w tej klasie należą adypinian di(2-etyloheksylu) (DEHA - Rys. 6), adypinian diizononylu (DINA - Rys. 7), adypinian diizodecyłu (DIDA - Rys. 8), azelan di(2-etyloheksylu) (DEHZ - Rys. 9) i sebacynian di(2-etyloheksylu) (DEHSb - Rys. 10). DEHA charakteryzuje się elastycznością w niskich temperaturach, dobrymi właściwościami elektrycznymi, odpornością na warunki atmosferyczne i stabilnością termiczną, dlatego jest stosowany do produkcji m.in. przezroczystych folii do pakowania żywności. DINA zapewnia większą trwałość niż DEHA. Natomiast DEHZ i DIDA są stosowane w wymagających zastosowaniach niskotemperaturowych lub tam, gdzie wymagane są plastyfikatory o niższej lotności w porównaniu z DEHA lub DINA. DEHSb to niskolotny plastyfikator o dobrej odporności na migrację i korzystnych właściwościach elektrycznych. Grupa plastyfikatorów adypinianowych obejmuje również adypinian diizononylu, adypinian diizodecyłu i adypinian ditridecyłu. Wadą tych plastyfikatorów jest ich wysoka cena [1,5,17].



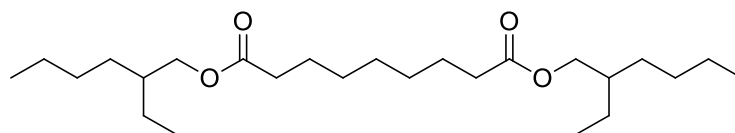
Rys. 6 Struktura chemiczna DEHA



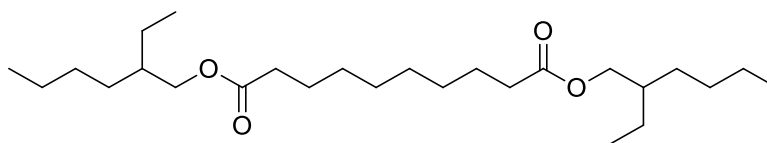
Rys. 7 Struktura chemiczna DINA.



Rys. 8 Struktura chemiczna DIDA.



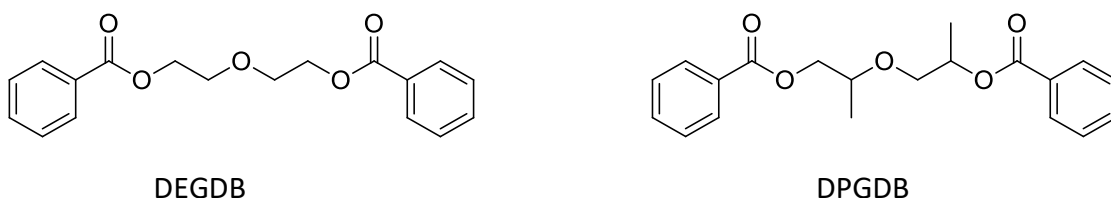
Rys. 9 Struktura chemiczna DEHZ.



Rys. 10 Struktura chemiczna DEHSb.

2.4.1.4. Benzoesany

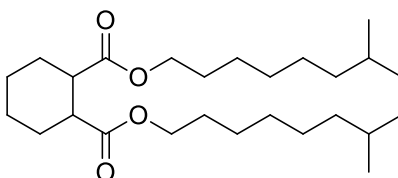
Benzoesany jako plastyfikatory, podobnie jak ftalany są dostępne na rynku od wielu lat. Chociaż istnieje wiele różnych typów tych plastyfikatorów, większość z nich można sklasyfikować jako estry dibenzoesanowe i estry monobenzoesanowe. Estry dibenzoesanowe wytwarza się poprzez reakcję estryfikacji dwóch równoważników molowych kwasu benzoesowego z glikolem, takim jak glikol dietylenowy lub glikol dipropylenowy. Dibenzoesan glikolu di-1,2-propylenowego (DPGDB), charakteryzujący się wysoką polarnością, doskonale nadaje się do uplastyczniania PVC i innych polarnych polimerów. Plastyfikatory dibenzoesanowe posiadają silne właściwości solwujące, co umożliwia stosowanie niższych temperatur przetwarzania i krótszych czasów żelowania. Zaletami plastyfikatorów benzoesanowych są lepsza przetwarzalność i stabilność UV. Niestety charakteryzują się one większą gęstością, są bardziej lotne niż plastyfikatory ftalanowe i wykazują mniejszą elastyczność w niskich temperaturach. Plastyfikatory dibenzoesanowe są często stosowane w mieszankach z innymi plastyfikatorami. Estry monobenzoesanowe otrzymuje się w wyniku reakcji estryfikacji kwasu benzoesowego z jednym równoważnikiem molowym alkoholu. Zwykle stosuje się 2-etyloheksanol, izononanol lub izodekanol. Monobenzoesany nie są stosowane jako plastyfikatory pierwszorzędowe i pełnią rolę plastyfikatorów drugorzędowych. Zarówno mono- jak i dibenzoesanowe plastyfikatory mogą być używane w materiałach innych niż PVC. Strukturę chemiczną dibenzoesanu glikolu dietylenowego (DEGDB) i DPGDB pokazano na Rys. 11. Benzoesany są stosowane jako zamienniki ftalanów, ze względu na ich strukturalne podobieństwo do plastyfikatorów ftalanowych, a także ze względu na niższą toksyczność oraz porównywalne właściwości uplastyczniające do DEHP [1,5]



Rys. 11 Struktura chemiczna DEGDB i DPGDB.

2.4.1.5. Cykloheksaniany

Alternatywnymi plastyfikatorami dla PVC są pochodne cykloheksanu, takie jak di(izononylo)cykloheksano-1,2-dikarboksylan (DINCH), którego strukturę chemiczną przedstawiono na Rys. 12. Otrzymuje się go poprzez uwodornienie estru ftalowego DINP i jest produkowany od 2002 roku przez firmę BASF pod nazwą handlową Hexamoll DINCH®. Znajduje on zastosowanie w kilku obszarach działalności, gdzie istnieje szczególna troska o środowisko naturalne, co wynika z jego korzystnego profilu toksyczności oraz statusu plastyfikatora nieftalanowego. W porównaniu do DEHP wykazuje on od trzech do dziesięciu razy mniejszą tendencję do migracji. Wykazuje również zwiększoną elastyczność w niższych temperaturach oraz lepszą odporność na promieniowanie UV, jednak wymaga wyższych temperatur i dłuższych czasów przetwarzania. Właściwości tego plastyfikatora potwierdzają jego przydatność do produkcji wyrobów medycznych, zabawek oraz artykułów spożywczych [5,17,19].



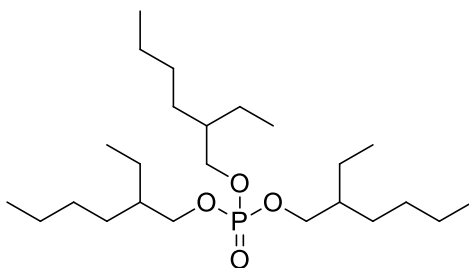
Rys. 12 Struktura chemiczna DINCH.

2.4.1.6. Fosforany

W praktyce przemysłowej można znaleźć liczne alternatywy dla estrów kwasu ftalowego i do tej grupy zalicza się także estry kwasu fosforowego. Główną zaletą stosowania estrów fosforanowych jako plastyfikatorów PVC jest ich niska lotność oraz zdolność do zmniejszania palności, a w niektórych przypadkach także redukcja ilości wydobywanego się dymu. Z tego względu szeroko wykorzystuje się je jako plastyfikatory w kompozycjach polimerowych, zwłaszcza tam, gdzie konieczne jest zminimalizowanie ryzyka palności.

Jednym z pierwszych plastyfikatorów fosforanowych zaproponowanych do zastosowania jako dodatek do formulacji PVC był fosforan trikrezylu. Plastyfikator ten, ze

względu na swoje właściwości ognioodporne znalazł zastosowanie w pierwszych dostępnych na rynku materiałach izolacyjnych na bazie PVC dedykowanych do produkcji przewodów elektrycznych. Obecnie większość estrów fosforanowych stosowanych jako plastyfikatory to fosforany alkilodiarylu, które wytwarza się z mieszanin różnych fenoli i alkoholi i często stosuje się w połączeniu z plastyfikatorami, takimi jak DINP czy DIDP. Przykładowo fosforan tris(2-etyloheksylu) (TOP), którego strukturę przedstawiono na Rys. 13, charakteryzuje się doskonałą kompatybilnością z PVC, a także zapewnia skuteczność działania w niskich temperaturach i wysoką ognioodporność. Produkty PVC o wysokiej ognioodporności znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, zwłaszcza tam, gdzie istnieje ryzyko pożaru, a bezpieczeństwo przeciwpożarowe jest kluczowym aspektem m.in. w szpitalach, hotelach czy obiektach użyteczności publicznej (np. materiały wykończeniowe, meble), a także w materiałach opakowaniowych, izolacji kabli, pokryciach podłogowych i ściennych oraz w farbach, lakierach i klejach [1,5].



Rys. 13 Struktura chemiczna TOP.

2.4.1.7. Aspekty zdrowotne/legislacyjne

Plastyfikatory ftalanowe są w ostatnich dziesięcioleciach jednym z najbardziej kontrowersyjnych dodatków do PVC, ze względu na to, że mogą wydzielać się z elastycznego PVC stwarzając zagrożenie dla ludzkiego zdrowia i środowiska. Dopiero w latach 80-tych XX wieku zaczęto dokładniej badać szkodliwy wpływ plastyfikatorów, takich jak DEHP na zdrowie. Po wielu latach badań stwierdzono, że DEHP i jego metabolity (ftalan mono(2-etyloheksylu) – MEHP) są wszechobecnymi substancjami zanieczyszczającymi środowisko. Ftalany wykryto w wielu różnych próbkach środowiskowych, w tym w kurzu domowym [27], powietrzu [28], glebie [29], wodzie butelkowanej [30], moczu [27] czy mleku matek karmiących piersią [31,32].

Badania naukowe wykazały, że ftalany mogą zaburzać pracę układu hormonalnego i rozrodczego. Mogą także zwiększać częstość występowania astmy, zapalenia oskrzeli i nowotworów [2,33]. W porównaniu do dorosłych, dzieci są znacznie bardziej podatne i wrażliwe na ekspozycję na ftalany, zwłaszcza we wczesnym okresie wzrostu [34]. W wyniku

tych ustaleń zastosowanie DEHP i innych ftalanów w artykułach konsumenckich zostało uregulowane. W szczególności odnosi się to do produktów medycznych, materiałów opakowaniowych do żywności i zabawek dla dzieci, ze względu na ich możliwą toksyczność. Dlatego też na mocy dyrektywy 2005/84/WE Komisja Europejska zakazała stosowania DEHP, DBP, BBP w zabawkach i artykułach pielęgnacyjnych dla dzieci, a także DINP, DIDP i DnOP w produktach, które dzieci mogą włożyć do ust [35]. Zakaz ten został powtórzony w Rozporządzeniu (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady oraz Dyrektywie 2009/48/WE dotyczącej wymagań bezpieczeństwa dla zabawek. Ponadto Unia Europejska reguluje maksymalną zawartość ftalanów np. w materiałach i produktach z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością (Rozporządzenie Komisji (UE) nr 10/2011) czy w opakowaniach i odpadach opakowaniowych (Dyrektywa (UE) 2018/852 zmieniająca dyrektywę 94/62/WE) [36]. Podobne regulacje zastosowano m.in. w Kanadzie, Stanach Zjednoczonych, Japonii, Chinach czy Australii [2,20].

W odpowiedzi na istniejące i pojawiające się regulacje prawne wprowadzono na rynek szereg związków zastępczych dla plastyfikatorów ftalanowych. Jako ich przykłady wymienić można związki nieftalanowe, takie jak Hexamoll DINCH® firmy BASF, Dow ECOLIBRIUM™ czy HallStar Hallgreen®. DEHP został jednak zastąpiony głównie innymi plastyfikatorami ftalanowymi (np. DINP, DIDP) lub strukturalnie podobnymi związkami, takimi jak DEHT, TOTM czy DINCH [20]. Dlatego istnieje potrzeba opracowania alternatywnych, bezpieczniejszych plastyfikatorów, charakteryzujących się niską migracją, niską toksycznością oraz częściową lub całkowitą biodegradacją. W tym aspekcie szczególną uwagę poświęca się związkom opartym o surowce odnawialne. Naukowcy koncentrują się na opracowywaniu bioplastyfikatorów, które mają być równie skuteczne i efektywne jak plastyfikatory ftalanowe, lecz nie stanowiących zagrożenia dla człowieka ani środowiska naturalnego.

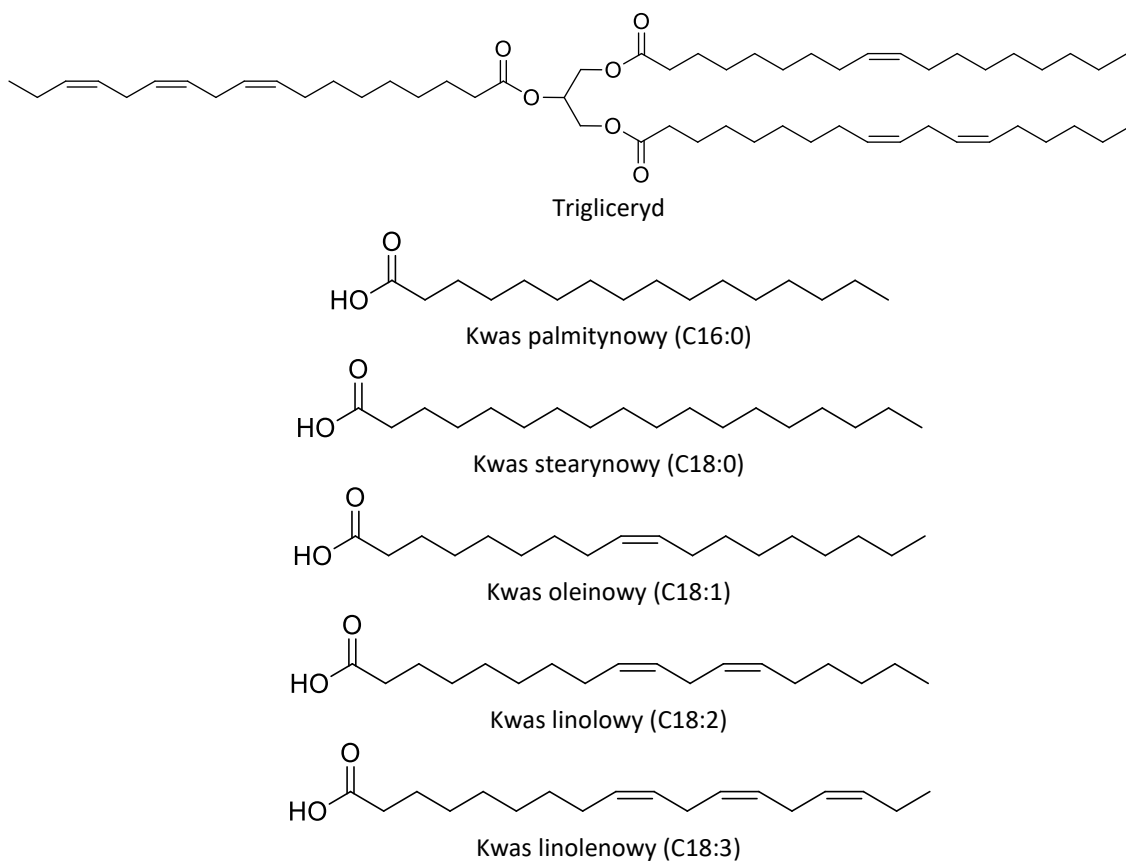
2.4.2. Plastyfikatory produkowane z surowców odnawialnych

W ostatnich latach na rynku pojawiło się wiele nowych plastyfikatorów, z czego wiele opiera się na surowcach odnawialnych. Jednym z głównych powodów wzrostu wykorzystania surowców odnawialnych do produkcji plastyfikatorów jest zakaz stosowania plastyfikatorów ftalanowych w niektórych produktach z PVC, a także wzrost świadomości konsumentów. Idealny bioplastyfikator powinien być nietoksyczny, kompatybilny z polimerem, odporny na migrację, równie efektywny jak standardowe plastyfikatory oparte o surowce

petrochemiczne, a koszt jego produkcji być równie niski. Plastyfikatory pochodzenia naturalnego można pozyskiwać głównie z produktów rolniczych oraz produktów ubocznych, a także odpadów pochodzących z procesów produkcyjnych opartych o surowce odnawialne. Zaliczają się do nich różnorodne surowce rolne, takie jak zboża, rośliny oleiste, drzewa, owoce, warzywa oraz odpady pochodzące z ich przetwarzania [17,37].

Rozwój bioplastyfikatorów opartych na naturalnych olejach jest jednym z kluczowych kierunków w branży polimerowej. Niestety, niemodyfikowane oleje roślinne lub kwasy tłuszczowe nie są kompatybilne z polimerami polarnymi, takimi jak PVC. Poprzez modyfikację struktury cząsteczek olejów roślinnych lub kwasów tłuszczowych, możliwe jest jednak zwiększenie ich polarności i kompatybilności z matrycą polimerową [5].

Producentom plastyfikatorów zależy na wprowadzeniu na rynek nietoksycznych odpowiedników plastyfikatorów ftalanowych, zgodnie z obowiązującymi przepisami i normami. Bioplastyfikatory, wytwarzane z surowców roślinnych, stanowią perspektywiczną alternatywę dla plastyfikatorów pochodzenia petrochemicznego, które są powszechnie stosowane w przemyśle. Do najczęściej wykorzystywanych do produkcji bioplastyfikatorów surowców odnawialnych należą: olej sojowy, olej lniany, olej słonecznikowy, olej rycynowy, olej kukurydziany, olej rzepakowy, olej z ziaren palmowych, olej bawełniany, olej arachidowy, olej kokosowy, olej palmowy, olej tungowy oraz olej szafranowy (tj. olej z nasion krokosza barwierskiego). Wynika to z ich stosunkowo niskiej ceny, łatwej dostępności, zdolności do biodegradacji oraz możliwości modyfikacji chemicznej. Oleje roślinne składają się głównie z glicerydów kwasów tłuszczowych, czyli estrów glicerolu i kwasów tłuszczowych. Rodzaj reszt kwasów tłuszczowych wchodzących w skład glicerydów oraz ich zawartość jest cechą charakterystyczną dla danego surowca tłuszczowego. W wyniku hydrolizy glicerydów kwasów tłuszczowych otrzymuje się glicerol oraz wolne kwasy tłuszczowe o długości łańcucha od 4 do 24 atomów węgla i zawierające od 0 do 6 wiązań podwójnych. Wśród najczęściej występujących kwasów tłuszczowych, liczba atomów węgla kształtuje się w zakresie od 12 do 22, przy czym przeważają kwasy tłuszczowe zawierające od 16 do 18 atomów węgla. Do tej grupy należą m.in. kwas palmitynowy (C16:0), stearynowy (C18:0), oleinowy (C18:1), linolowy (C18:2) oraz linolenowy (C18:3). Na Rys. 14 przedstawiono strukturę przykładowego triglicerydu i wybranych kwasów tłuszczowych. Natomiast w Tab. 1 przedstawiono zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych (tzw. profil kwasów tłuszczowych) w wybranych olejach roślinnych [5].



Rys. 14 Struktura chemiczna triglicerydów i kwasów tłuszczowych.

Tab. 1 Zawartość kwasów tłuszczowych w wybranych olejach roślinnych [5,38,39].

Olej roślinny	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Liczba jodowa (g I ₂ /100 g)
rzepakowy	4,1	1,8	60,9	21,0	8,8	110-126
kukurydziany	10,9	2,0	25,4	59,6	1,2	102-130
lniany	5,5	3,5	19,1	15,3	56,6	168-204
oliwa z oliwek	13,7	2,5	71,1	10,0	0,6	75-94
palmowy	44,4	4,1	39,3	10,0	0,4	44-58
sojowy	11,0	4,0	23,4	53,2	7,8	117-143
słonecznikowy	6,1	3,9	42,6	46,4	1,0	110-143

Uwaga: Ze względu na obecność niewielkich ilości innych kwasów tłuszczowych (nieujętych w zestawieniu) suma może nie stanowić 100%.

Przemysłowe wykorzystanie olejów roślinnych opiera się głównie na chemicznej modyfikacji grup karboksylowych lub wiązań nienasyconych występujących w kwasach tłuszczowych [5]. Z tego względu oprócz olejów roślinnych ważną grupę bioplastyfikatorów stanowią epoksydowane oleje roślinne i ich pochodne głównie epoksydowany olej sojowy oraz estry kwasów tłuszczowych i innych kwasów organicznych.

Ze względu na interakcje międzyłańcuchowe polarnych wiązań węgiel-chlor w PVC, polimer bez plastyfikatora jest kruchy i twardy, co prowadzi do trudności podczas jego przetwarzania. Właściwości użytkowe plastyfikowanego PVC są ściśle związane z interakcjami między cząsteczkami plastyfikatora a polimerem. Najbardziej powszechnymi rodzajami

międzycząsteczkowych sił przyciągania występujących w plastyfikowanych mieszankach PVC są siły van der Waalsa, w tym przyciąganie dipol-dipol i dipol-dipol indukowany [40].

Większość plastyfikatorów zawiera w swojej strukturze chemicznej polarne grupy karbonylowe, które są przyciągane przez siły dipolowe do polarnego wiązania węgiel-chlor w PVC. Siły międzycząsteczkowe mogą również wynikać z wiązań wodorowych pomiędzy grupą karbonylową estru i α -wodorkiem obok atomu chloru w PVC lub grupą karbonylową estru i β -wodorkiem w PVC. Grupy funkcyjne, głównie karbonylowe i hydroksylowe, umożliwiają tworzenie silnych interakcji z PVC, co zapewnia wysoką kompatybilność i mieszalność formulacji PVC [41,42]. Mimo obecności grup karbonylowych w strukturze kwasów tłuszczowych czy karboksylowych nie są one stosowane jako plastyfikatory PVC, jednak ich estry mogą pełnić rolę plastyfikatorów. Dodatkowo obecność innych grup funkcyjnych, takich jak grupy epoksydowe w długich łańcuchach kwasów tłuszczowych, obecnych w strukturze plastyfikatora, są zdolne do tworzenia wiązań kowalencyjnych z PVC, co zwiększa jego odporność na migrację oraz stabilność termiczną [43–45].

Najczęściej przytaczanymi przykładami plastyfikatorów typu estrów są cytryniany [46–49], bursztyniany [22,25,50–54], estry kwasów tłuszczowych [55–57], estry izosorbidu [58–60], kardanol i jego pochodne [61–63] czy plastyfikatory na bazie glicerolu [64–67].

Procesy syntezy oparte na surowcach odnawialnych mogą być bardziej przyjazne dla środowiska w porównaniu do tradycyjnych procesów opartych o surowce petrochemiczne. Jednakże, ocena przyjazności dla środowiska danego procesu jest skomplikowanym zagadnieniem, które wymaga uwzględnienia wielu czynników, takich jak zużycie wody, emisje gazów cieplarnianych, zużycie energii, generacja odpadów, itp. W związku z tym, nie można jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie procesy syntezy oparte na zasobach naturalnych są automatycznie bardziej przyjazne dla środowiska niż tradycyjne procesy petrochemiczne.

2.4.2.1. Epoksydowane oleje roślinne i epoksydowane kwasy tłuszczowe

Epoksydowane oleje roślinne i ich pochodne stanowią grupę przyjaznych dla środowiska bioplastyfikatorów PVC. Grupa epoksydowa zawarta w strukturze takiego plastyfikatora może absorbować i neutralizować chlorowodór uwalniany przez poli(chlorek winylu) podczas degradacji świetlnej lub termicznej. To zjawisko ogranicza lub opóźnia rozkład PVC, nadając produktom stabilność termiczną, zwiększając ich odporność na działanie światła oraz wydłużając ich żywotność. Ponadto, dzięki temu, że są one nietoksyczne, to w wielu

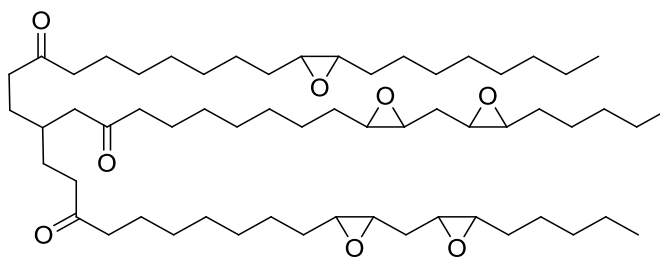
krajach zostały dopuszczone do zastosowania jako plastyfikatory polimerów dedykowanych do produkcji opakowań żywnościowych, zabawek i sprzętu medycznego. Wśród plastyfikatorów epoksydowanych otrzymywanych z surowców odnawialnych dominują epoksydowane oleje roślinne oraz epoksydowane estry kwasów tłuszczowych [68,69]. Typowym przykładem bioplastyfikatora powszechnie stosowanego w praktyce przemysłowej jest epoksydowany olej sojowy (ESBO). Surowiec do jego produkcji jest łatwo dostępny, biodegradowalny i ma stosunkowo niską cenę [46,47,70–77].

2.4.2.1.1. Epoksydowany olej sojowy

Epoksydowany olej sojowy (ESBO), którego strukturę chemiczną przedstawiono na Rys. 15, został wprowadzony na rynek ponad 50 lat temu jako alternatywa dla podstawowego plastyfikatora DEHP i nadal jest powszechnie stosowany w praktyce przemysłowej. Przez ograniczoną kompatybilność z PVC jest głównie wykorzystywany jako plastyfikator drugorzędowy, gdzie jego dodatek wynosi zazwyczaj od 1 do 5 phr. W latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX wieku przeprowadzono testy, traktując ESBO jako plastyfikator pierwszorzędowy, stosując go w ilości około 50 phr. Jednak otrzymane wyniki były sprzeczne, gdyż efekt plastyfikacyjny był akceptowalny, ale po dłuższym czasie ekspozycji na promieniowanie UV pojawiał się wysięk, co prowadziło do powstawania lepkich powierzchni. Jednym z możliwych powodów mógł być niewłaściwie zakończony proces epoksydacji, pozostawiający nieprzereagowane wiązania podwójne. W tamtym okresie rozwój plastyfikatorów ftalanowych na bazie paliw kopalnych, przy niższych kosztach produkcji, sprawił, że próby stosowania ESBO jako plastyfikatora pierwotnego stały się mniej atrakcyjne [78].

Dodatek ESBO poprawia stabilność termiczną i odporność na działanie światła, co przyczynia się do wydłużenia trwałości produktów z PVC i nadaje mu dodatkowo funkcję stabilizatora. Dzięki obecności pierścieni oksiranowych w swojej strukturze i stosunkowo dużej masie molowej (926 g/mol), może ograniczyć procesy migracji, a ponadto jest przyjazny dla środowiska przez co jest szeroko akceptowany w przemyśle tworzyw sztucznych i może być stosowany w produktach przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz w wyrobach medycznych [5,17,77,79].

ESBO jest produkowany na całym świecie pod różnymi nazwami handlowymi, natomiast w Polsce firma Boryszew ERG produkuje go pod nazwą Ergoplast ES [80].

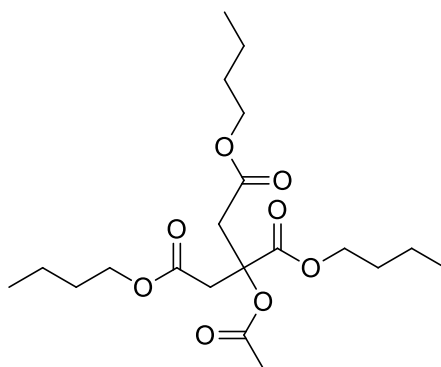


Rys. 15 Struktura chemiczna ESBO.

2.4.2.2. Cytryniany

Kwas cytrynowy, stosowany jako surowiec do produkcji cytrynianów, jest pozyskiwany w procesie fermentacji z owoców cytrusowych, trzciny cukrowej i buraków cukrowych. Plastyfikatory na bazie kwasu cytrynowego są ważnymi, przyjaznymi dla środowiska plastyfikatorami ze względu na bezpieczeństwo ich stosowania, nietoksyczność i odporność na migrację. Zostały one zatwierdzone do stosowania w produktach z tworzyw sztucznych, które mają bezpośredni kontakt z ludzkim organizmem, spełniając wysokie standardy higieniczne, w tym w opakowaniach do żywności, zabawkach dziecięcych, sprzęcie medycznym i artykułach sanitarnych. Plastyfikatory cytrynianowe stały się zatem preferowanym wyborem w globalnym przemyśle tworzyw sztucznych, w zastosowaniach gdzie bezpieczeństwo dla zdrowia człowieka i nietoksyczność są priorytetem. Jednak ich cena jest dużo wyższa niż plastyfikatorów ftalanowych, dlatego głównie znajdują one zastosowanie w branżach o wysokich wymaganiach dotyczących nietoksyczności [37,79].

Na rynku dostępnych jest ponad 50 rodzajów plastyfikatorów stanowiących pochodne kwasu cytrynowego. Najbardziej znane bioplastyfikatory z tej grupy to: cytrynian acetylotributyli (ATBC) i cytrynian tributyli (TBC). ATBC charakteryzuje się odpornością na wodę i światło, stabilnością termiczną oraz utrzymaniem elastyczności w niskich temperaturach. Z kolei TBC jest wyjątkowo kompatybilny z matrycą polimerową, co przekłada się na jego doskonałe właściwości plastyfikujące. Dodatkowo, TBC wykazuje właściwości antibakteryjne i ogranicza palność tworzywa, co dodatkowo poszerza jego zakres zastosowań. Inne przykłady estrów kwasu cytrynowego, które wykazują działanie uplastyczniające, obejmują także cytrynian trietyli, cytrynian tributyli, cytrynian acetylotrietyli, cytrynian acetylotriheksyli i cytrynian acetylotrioktyli [5,79]. Strukturę chemiczną ATBC zamieszczono na Rys. 16.

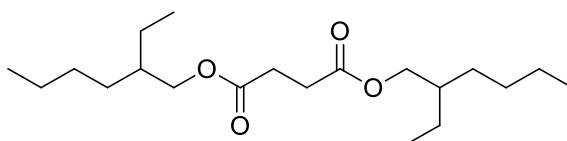


Rys. 16 Struktura chemiczna ATBC.

2.4.2.3. Bursztyniany

Opracowanie ekonomicznej i efektywnej metody produkcji kwasu bursztynowego poprzez fermentację biomasy za pomocą bakterii stało się możliwe dzięki postępowi technologicznemu. Mikroorganizmy przekształcają cukry z różnorodnych surowców, takich jak trzcina cukrowa, drewno czy kukurydza, w kwas bursztynowy. Co istotne, ten rozwój technologiczny zaowocował również produkcją estrów kwasu bursztynowego o różnych długościach łańcuchów alkoksylowych, które są wykorzystywane do uplastyczniania PVC [52].

Przyjazne dla środowiska bursztyniany z powodzeniem mogą zastąpić toksyczne plastyfikatory ftalanowe. Są nietoksyczne oraz wykazują większą odporność na migrację plastyfikatora z matrycy polimerowej od plastyfikatorów ftalowych. Co udowodnili m.in. Elsiwi i in. [81], w swojej pracy opisując syntezę bursztynianu di-n-heptylu, który scharakteryzowali jako efektywny, biodegradowalny bioplastyfikator PVC. Podobnie obiecujące wyniki opublikowali Stuart i in. [52,53]. W pracy tej scharakteryzowano otrzymane z surowców odnawialnych estry bursztynianowe, a mianowicie: bursztynian dietylu (DES), dibutyłu (DBS), diheksylu (DHS), di(2-etyloheksylu) (DEHS – Rys. 17), didecyłu (DDS) i didodecyłu (DDoDS) jako skuteczne plastyfikatory PVC. Wykazano, że wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkoksylowych efektywność plastyfikatora bursztynianowego wzrastała aż do osiągnięcia punktu nasycenia i był on równie lub nawet bardziej skuteczny w plastyfikacji PVC niż DEHP. Dodatkowo bursztyniany o krótszych łańcuchach alkoksylowych (DES i DBS) mogą działać jako skuteczny plastyfikator w wyższych stężeniach.



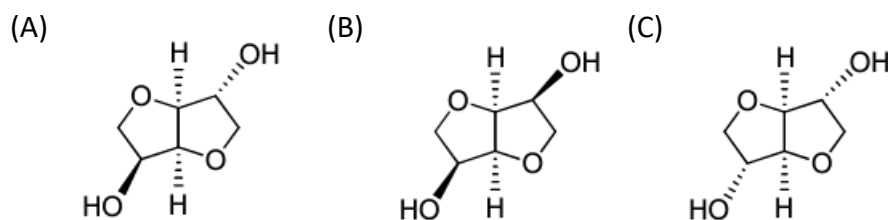
Rys. 17 Struktura chemiczna DEHS.

2.4.2.4. Estry izosorbidu

Izosorbid jest nietoksycznym, biodegradowalnym i termicznie stabilnym heterocyklicznym diolem, pochodzącym z glukozy. W wyniku uwodornienia glukozy uzyskuje się sorbitol, którego podwójne odwodnienie prowadzi do uzyskania izosorbidu. Istnieją trzy izomery tego związku: izosorbid (1,4;3,6-dianhydro-D-glucitol), izomannid (1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol) i izoidid (1,4;3,6-dianhydro-L-itol) w zależności od chiralności grup hydroksylowych. Struktury chemiczne wymienionych związków przedstawiono na Rys. 18. Na szczególną uwagę zasługuje izosorbid, który posiada endo-exo konfigurację grup hydroksylowych. Początkowo był produkowany na niewielką skalę do zastosowań farmaceutycznych i kosmetycznych. Jednakże w 2007 roku firma Roquette rozpoczęła produkcję izosorbidu na skalę przemysłową, osiągając produkcję na poziomie kilku tysięcy ton rocznie [17].

Estry izosorbidów otrzymuje się przez estryfikację izosorbidu długotańcuchowymi kwasami. Ze względu na swoją strukturę zbliżoną do ftalanów związki te stanowią efektywne bioplastyfikatory PVC. Yin i in. [58] zsyntetyzowali oligo(adypinian izosorbidu) (OSA), oligo(suberanian izosorbidu) (OSS) i diheksanian izosorbidu (SDH). Z badań tych wynika, że formulacje PVC uplastycznione SDH charakteryzują się podobnymi właściwościami co układów PVC z ftalanem diizooktylu (DIOP), natomiast folia uplastyczniona OSA lub OSS charakteryzuje się wyższą temperaturą zeszklenia. Zatem zsyntetyzowane estry izosorbidowe stanowią obiecujące plastyfikatory PVC i mogą z powodzeniem zastąpić ftalany.

W roku 2008 firma Roquette uruchomiła instalację demonstracyjną do produkcji plastyfikatora PolysorbVR ID 37 o wydajności przekraczającej 100 ton rocznie. PolysorbVR ID 37 to plastyfikator w 100% pochodzący z surowców odnawialnych, stanowią go diestry izosorbidu i kwasów tłuszczowych. Związek ten stanowi nietoksyczny, biodegradowalny, wysokowydajny bioplastyfikatory PVC. Charakteryzuje się on zarówno doskonałą kompatybilnością z polimerem, jak i bardzo niską lotnością. Jest zatem doskonałą alternatywą dla konwencjonalnych ftalanów. Niemniej jednak pochodne izosorbidu wykazują dużą wrażliwość na wilgoć, co może prowadzić do wchłaniania wody przez uplastyczniony polimer, a to z kolei może prowadzić do zmiany właściwości materiałów. Stanowi to poważne wyzwanie w niektórych zastosowaniach gdzie wilgoć jest niepożądana i może wpływać negatywnie na jakość i trwałość produktów, np. materiały budowlane, opakowania spożywcze czy produkty medyczne [17].



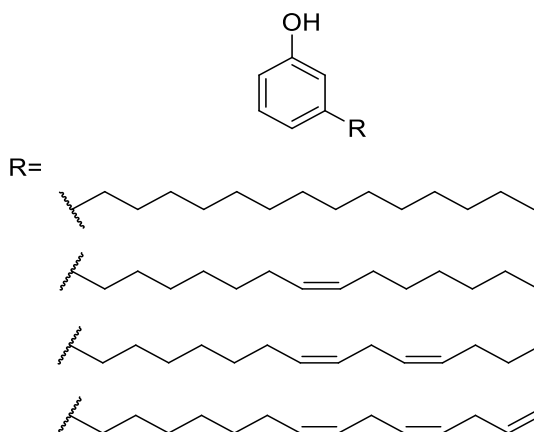
Rys. 18 Struktura chemiczna izosorbidu (A), izomannidu (B) i izoididu (C).

2.4.2.5. Kardanol i jego pochodne

Kardanol jest ważnym surowcem chemicznym, który znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach ze względu na swoje unikalne właściwości chemiczne, m.in. jest on wykorzystywany do opracowywania plastyfikatorów. Jest on pozyskiwany jako produkt uboczny podczas produkcji olejku z orzechów nerkowca [62]. Nazwa kardanol jest używana dla dekarboksylowanych pochodnych otrzymywanych przez rozkład termiczny dowolnego z naturalnie występujących kwasów anakardowych. Pod względem chemicznym kardanol jest lipidem fenolowym. Związki te mają w swojej strukturze fragment hydrofilowy, będący mono-, di- lub trifenolem, do którego przyłączony jest hydrofobowy łańcuch boczny – n-alkilowy lub n-alkenylowy (Rys. 19). Obejmuje to więcej niż jeden związek, ponieważ skład łańcucha bocznego różni się stopniem nienasycenia, z czego 48% ma jedno wiązanie podwójne, 16% ma dwa wiązania podwójne, a 29% ma trzy wiązania podwójne, co oznacza, że na każdy łańcuch przypadają średnio dwa wiązania podwójne [79].

Chemiczne i fizyczne właściwości kardanolu są bardzo zbliżone do tych jakimi charakteryzuje się DEHP. Pochodne kardanolu skutecznie plastyfikują PVC, przy czym aby uzyskać dobrą kompatybilność z PVC, grupa hydroksylowa kardanolu musi zostać zestryfikowana. Z kolei dla uzyskania lepszej mieszalności i stabilności formulacji z PVC podwójne wiązania obecne w łańcuchach bocznych kardanolu można poddać reakcji epoksydacji. Greco i współpracownicy [63,82] przeprowadzili badania nad wpływem plastyfikatorów na bazie kardanolu na PVC, udowadniając, że octan kardanolu jest częściowo mieszalny z PVC. Może być stosowany jako plastyfikator drugorzędowy, zastępując częściowo DEHP. Dodatkowo wykazali, że epoksydowany octan kardanolu był całkowicie kompatybilny z PVC. Odkryli również, że pochodne kardanolu stanowią innowacyjne plastyfikatory dla poli(kwasu mlekowego) (PLA), co sugeruje, że w przyszłości zastosowanie plastyfikatorów opartych na kardanolu może być jeszcze szersze [83,84]. Natomiast Chen i in. [61] zsyntetyzowali epoksydowany eter glicydylowy kardanolu, który poprawia elastyczność

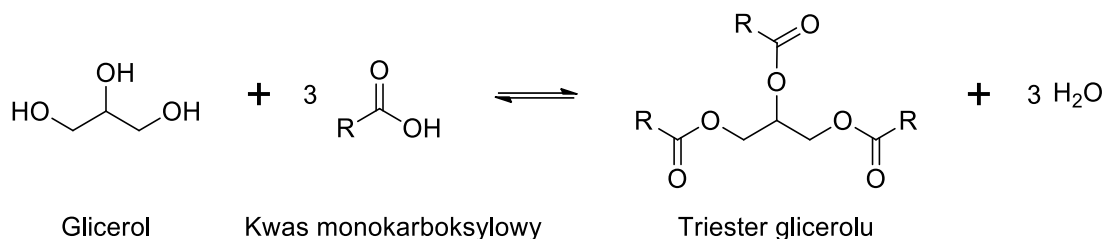
i wzmacnia miękkie folie PVC oraz charakteryzuje się podobną odpornością na migrację co DEHP.



Rys. 19 Struktura chemiczna kardanolu.

2.4.2.6. Glicerol

Glicerol, jako produkt uboczny otrzymywany przy produkcji biodiesla, jest szeroko stosowany w różnych gałęziach przemysłu m.in. do produkcji plastyfikatorów. PVC zmieszany z plastyfikatorami może tworzyć stosunkowo trwałe układy dyspersyjne, czyli plastizole [121-123]. W podwyższonej temperaturze ziarna zawierające pochłonięty plastyfikator zanikają tworząc jednorodny, klarowny roztwór, czyli zol. Po ochłodzeniu takiego zolu otrzymuje się jednolitą masę, najczęściej w postaci powłoki. Jest to więc typowe przejście zolu w żel, czyli żelowanie [107, 108, 124]. Plastyfikatory można uzyskać poprzez estryfikację gliceryny z kwasami, co prowadzi do powstania triglicerydów (Rys. 20). W przeciwieństwie do naturalnych triglicerydów, które występują w naturalnych olejach, syntetyczne triglicerydy mogą być zaprojektowane z różnymi łańcuchami bocznymi. Wybór określonej struktury łańcuchów bocznych wpływa na właściwości plastyfikatora oraz jego kompatybilność z polimerem. Suárez Palacios i in. zsyntetyzowali plastyfikatory na bazie glicerolu i zastosowali je jako alternatywę dla ftalanów. Przygotowali osiem rodzajów estrów glicerolu z kwasem propionowym, butanowym, izobutanowym, izopentanowym i benzoesowym. Wszystkie te estry glicerolu są kompatybilne z PVC i mimo, że lotne, mogą być stosowane jako jego plastyfikatory w pewnych zastosowaniach [66]. Natomiast Gama i in. zastosowali trioctan glicerolu (triacetyna) jako plastyfikator drugorzędowy do PVC [67].



Rys. 20 Schemat otrzymywania triglicerydów.

2.4.2.7. Podsumowanie

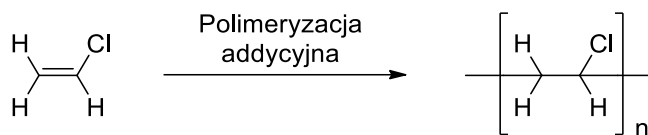
Rozdział poświęcony bioplastyfikatorom oraz ich zastosowaniu w przemyśle polimerowym prezentuje aktualne tendencje w poszukiwaniu alternatywnych substancji zastępujących tradycyjne plastyfikatory ftalanowe. Badania te skupiają się na związkach chemicznych, które nie tylko są bezpieczne dla zdrowia człowieka i środowiska naturalnego, ale także charakteryzują się wysoką efektywnością w procesie plastyfikacji. Naukowcy intensywnie pracują nad opracowaniem bioplastyfikatorów, które mogą być z powodzeniem stosowane jako substytuty plastyfikatorów ftalanowych, zapewniając tym samym pożądane właściwości mechaniczne i termiczne materiałów polimerowych. Ich celem jest nie tylko zastąpienie tradycyjnych plastyfikatorów, ale także poprawa ogólnych właściwości produktów finalnych oraz redukcja negatywnego wpływu na środowisko. Stanowi to również cel tej pracy, gdzie zaplanowano otrzymanie nowego efektywnego plastyfikatora na bazie surowców odnawialnych, który zostanie wykorzystany do PVC. Z tego względu w kolejnym rozdziale pokrótce opisano jeden z najbardziej popularnych i wszechstronnie stosowanych polimerów, który odpowiada za 80-90% globalnego zużycia plastyfikatorów.

2.5. Poli(chlorek winylu) (PVC)

Poli(chlorek winylu) to istotny polimer powszechnie stosowany w wielu dziedzinach przemysłu, jednak jego kluczowe właściwości, w tym elastyczność, trwałość i łatwość przetwarzania, które sprawiają, że jest to materiał o szerokim zastosowaniu, warunkuje zastosowanie odpowiednich plastyfikatorów i wymaga ciągłej analizy i optymalizacji.

PVC jest uznawany za jeden z najstarszych polimerów termoplastycznych. Po raz pierwszy wprowadzony do użytku w USA w latach trzydziestych XX wieku. Od tamtego momentu wielkość jego produkcji stale rośnie i obecnie zajmuje trzecie miejsce na świecie pod względem wielkości produkcji [85]. PVC to białe, kruche ciało stałe dostępne w postaci proszku lub granulek, powstające w wyniku reakcji polimeryzacji addycyjnej pomiędzy monomerami

chlorku winylu (Rys. 21). Wyróżnić można trzy rodzaje produkcji PVC: polimeryzacja suspensyjna, polimeryzacja emulsyjna i polimeryzacja w masie, z czego zdecydowanie najpopularniejszy jest suspensyjny PVC [11,86].



Rys. 21 Schemat reakcji polimeryzacji chlorku winylu.

Czysty PVC cechuje się wytrzymałością, ale jest kruchy i ma ograniczoną stabilność cieplną w porównaniu z innymi materiałami termoplastycznymi. Dlatego też nigdy nie jest używany bez odpowiednich modyfikacji. Większość kompozytów PVC o niskiej zawartości plastyfikatora, pali się powoli i ma tendencję do samogaśnięcia. Dodatkową zaletą jest wysoka temperatura zapłonu, odporność na warunki atmosferyczne oraz doskonała przejrzystość. Tworzywo to ma jednak swoje ograniczenia - ulega degradacji w podwyższonych temperaturach, co może prowadzić do korozji sprzętu przetwórczego oraz posiada stosunkowo wysoką gęstość w porównaniu z innymi tworzywami sztucznymi [87].

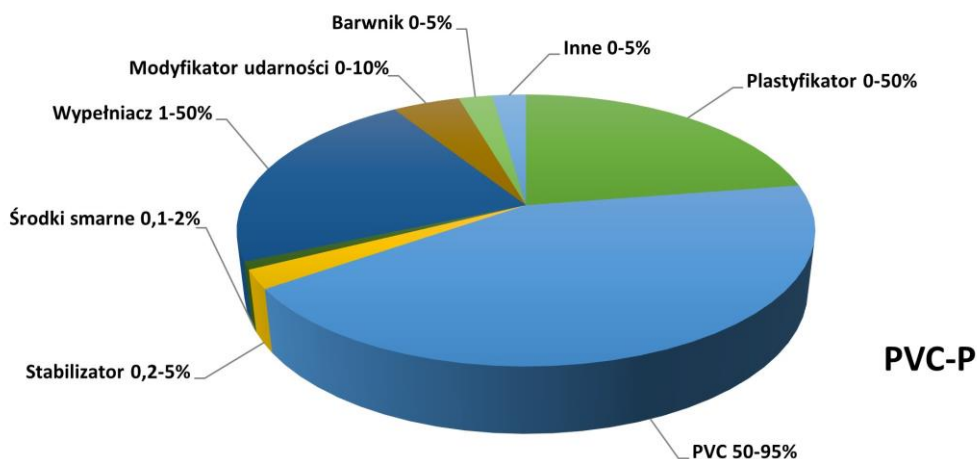
Warunkiem wykorzystania PVC w różnych gałęziach przemysłu, jest jego wzbogacenie o różnorodne dodatki w zależności od pożądanych właściwości. Do PVC oprócz plastyfikatorów, modyfikatorów udarności, środków ogniochronnych, antystatycznych czy spieniających dodaje się także [87]:

1. Smary – ułatwiają przetwarzanie i umożliwiają kontrolowanie szybkości przetwarzania. Zapobiegają sklejanemu i przywieraniu PVC podczas jego przetwarzania, mogą także pełnić funkcję antystatyczną.
2. Stabilizatory – służą do hamowania degradacji spowodowanej ciepłem lub światłem. PVC jest niestabilny termicznie, gdy osiąga temperaturę około 100°C, łatwo ulega degradacji z utratą kwasu solnego. Może również ulegać powolnej degradacji pod wpływem światła. Absorpcja promieniowania UV przez PVC powoduje wzbudzenie cząsteczek PVC, jeśli cząsteczki pozostaną w tym stanie wystarczająco długo, następuje fotolityczne rozerwanie niektórych wiązań C-Cl, które ostatecznie powoduje zerwanie wiązań chemicznych, co w konsekwencji powoduje degradację polimeru.
 - a) Stabilizatory termiczne – są to substancje chemiczne, które mogą reagować z nietrwałymi strukturami i akceptują HCl w celu hamowania inicjacji degradacji. Do najbardziej powszechnych należą związki ołowiu (np.

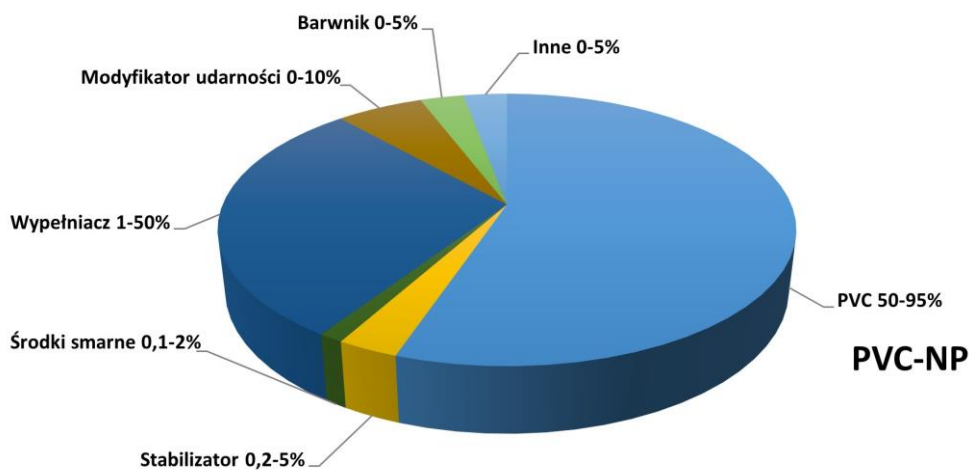
trójjasadowy siarczan ołowiu), związki cyny oraz mieszane mydła metali, na przykład wapnia/cynku, baru/cynku.

- b) Stabilizatory ultrafioletowe (UV) – stanowią substancje chemiczne, które absorbują promieniowanie UV i ponownie emitują je w postaci ciepła, przez co zmniejszają lub hamują degradację polimeru. Podstawowymi grupami chemicznymi stabilizatorów UV stosowanych do PVC są benzofenony, benzotriazole, salicylany, akrylonitryle, aminy z zawadą przestrzenną oraz pigmenty.
3. Barwniki – są często dodawane do produktów z PVC, głównie aby zwiększyć ich atrakcyjność dla klienta oraz ukryć ewentualne wady. Barwienie PVC może odbywać się wewnątrz przez wprowadzenie pigmentów lub barwników, czy też zewnątrz poprzez nakładanie powłok.
4. Wypełniacze – są dodawane do PVC głównie w celu obniżenia kosztów produkcji. Ponadto poprawiają one właściwości elektryczne i termiczne, odporność na promieniowanie UV oraz wpływają na przezroczystość produktu. Najczęściej stosowanymi wypełniaczami w plastyfikowanym PVC są węgiel wapnia (CaCO_3) i pokrewne minerały, takie jak dolomit (węgiel wapniowo-magnezowy). Inne rodzaje wypełniaczy obejmują glinę białą, glinę kalcynowaną, azbest, baryt, talk, tlenek glinu, ziemię okrzemkową oraz krzemiany.

Wyróżnić można dwie główne klasy PVC: elastyczny, plastyfikowany (PVC-P) i sztywny, nieplastyfikowany (PVC-NP). Właściwości PVC zależą od składu kompozycji i warunków mieszania. Zmieniając rodzaj i ilość poszczególnych komponentów mieszanki PVC można dostosować jego właściwości do wymagań stawianym produktom końcowym. Przykładowo zwiększenie stężenia plastyfikatora zwiększa elastyczność i wydłużenie przy zerwaniu, ale jednocześnie zmniejsza się wytrzymałość na rozciąganie i twardość materiału [87,88]. Na Rys. 22 i Rys. 23 przedstawiono możliwe składy kompozycji PVC-P i PVC-NP [89] .



Rys. 22 Skład kompozycji plastyfikowanego PVC (PVC-P).



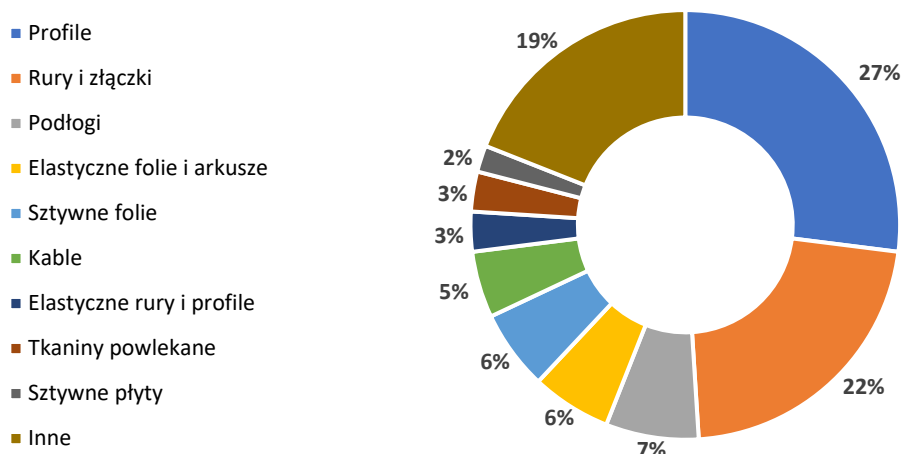
Rys. 23 Skład kompozycji nieplastyfikowanego PVC. (PVC-NP)

Elastyczny PVC można wytwarzać na dwa wyraźnie różne sposoby. Jednym z nich jest użycie PVC otrzymanego w procesie polimeryzacji suspensyjnej. Suspensyjny PVC ma postać proszku o wielkości około 100-150 μm i może wchłonąć dużą ilość ciekłego plastyfikatora, a mimo to pozostać sypkim. W ten sposób w szybkoobrotowych dwustopniowych mieszalnikach zamkniętych otrzymuje się suche, proszkowe mieszanki PVC typu „dry blend”. Druga metoda wykorzystuje PVC otrzymany w procesie polimeryzacji emulsyjnej. Powstałą emulsję PVC suszy się rozpyłowo. Wysuszony proszek zawiera cząstki pierwotne o wielkości około 1 μm i mniejsze oraz cząstki zaglomerowane, które są mielone do wielkości mniejszej niż 20 μm . Taki proszek miesza się z plastyfikatorem, aby przygotować pastę (ciekłą zawiesinę) zwaną „plastizolem” [90]. W oby przypadkach plastyfikacja PVC zachodzi w podobny sposób i można wyróżnić jej dwa etapy: żelowanie (*ang. gelation*) i stapianie (*ang. fusion*).

Proces żelowania PVC polega na ogrzewaniu go do pewnej temperatury (powyżej T_g PVC) w której materiał zmienia swoją strukturę z krystalicznej na amorficzną, tworząc substancję przypominającą żel. W tym stanie PVC jest miękki i elastyczny, przez co może być formowany lub kształtowany w różne produkty. Po procesie żelowania materiał PVC jest dalej przetwarzany przez stapianie. Proces stapiania polega na dalszym ogrzewaniu (zwykle w temperaturach znacznie powyżej 150°C) w wyniku czego cząstki PVC i plastyfikator topią się razem, tworząc jednorodny materiał. Następnie, w miarę schładzania PVC, jego struktura krystaliczna powraca, nadając mu stabilność i wytrzymałość. Istotna jest odpowiednia temperatura, przy której następuje stopienie, ponieważ musi być wystarczająco wysoka, aby umożliwić płynięcie PVC i dostosować się do kształtu formy, ale nie tak wysoka, aby spowodować degradację czy niepożądane reakcje wewnątrz polimeru [10,87].

Podczas obu tych procesów, kontrola temperatury i czasu są kluczowe. Niewłaściwe temperatury lub niewłaściwy czas przetwarzania mogą prowadzić do wad w produkcie końcowym, takich jak pęcherze, deformacje czy zmniejszenie wytrzymałości. Dlatego produkcja PVC wymaga precyzyjnych parametrów przetwarzania, aby uzyskać optymalne właściwości mechaniczne i wizualne w końcowym produkcie [10,35].

PVC jest wykorzystywany w szerokiej gamie produktów, zarówno do zastosowań przemysłowych, jak i domowych. Ponad 75% PVC wykorzystuje się w zastosowaniach przemysłowych, a zwłaszcza w sektorze budowlanym, ze względu na długą żywotność produktów z PVC [91]. W budownictwie PVC jest używany do produkcji różnorodnych wykładzin podłogowych, tapet, dywanów, stolarki okiennej i drzwiowej, a także akcesoriów, takich jak listwy wykończeniowe. Znajduje również zastosowanie w produkcji rur i kształtek do instalacji w budynkach. W medycynie wykorzystuje się go do produkcji drenów, sond, worków i rurek do transfuzji krwi, kroplówek, cewników oraz strzykawek, pełniąc istotną rolę w wielu aspektach opieki zdrowotnej. Natomiast jako materiał elektroizolacyjny znajduje zastosowanie jako izolacja w kablach i przewodach. PVC jest stosowany do produkcji przedmiotów codziennego użytku, takich jak worki, opakowania na żywność, miski, wiadra czy zabawki. Różnorodność zastosowań PVC jest ogromna, więc nie sposób wymienić ich wszystkich. Na Rys. 24 przedstawiono ogólny podział procentowy zastosowań PVC [85,89,92].



Rys. 24 Zastosowanie PVC.

2.6. Migracja plastyfikatorów

Jedną z wad dodatków o niskiej masie cząsteczkowej, takich jak plastyfikatory monomeryczne, jest ich skłonność do migracji z elementów PVC w kierunku medium, z którym mają kontakt (gaz, ciecz lub ciało stałe). W związku z tym, migracja plastyfikatora z wyrobów z PVC może zachodzić poprzez trzy różne mechanizmy: ulatnianie, wydzielanie lub ekstrakcję [93].

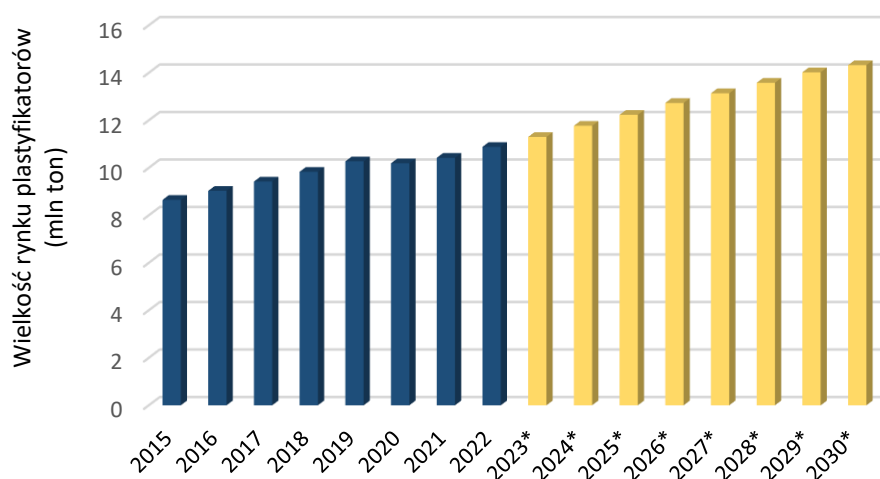
Ulatnianie polega na dyfuzji plastyfikatora z wnętrza powłoki PVC na jej powierzchnię, a następnie na jego odparowywaniu do otoczenia w warunkach wysokiej temperatury. Ten proces może ostatecznie prowadzić do kruchości powłoki oraz potencjalnych problemów ze zdrowiem i środowiskiem, zwłaszcza gdy materiał PVC jest używany w zamkniętych przestrzeniach. Plastyfikatory mogą również wydzielać się do innych materiałów mających fizyczny kontakt z powłoką PVC, co jest szczególnie zauważalne w podwyższonej temperaturze. Dodatkowo, migracja plastyfikatora może wystąpić po zanurzeniu materiału z PVC lub spryskaniu go olejem, wodą lub rozpuszczalnikami organicznymi, gdzie ciecz wymywa plastyfikator z matrycy PVC. Ekstrakcja zazwyczaj zachodzi równocześnie z pęcznieniem PVC, co ułatwia przemieszczanie się plastyfikatora i jego dalszą dyfuzję do cieczy [94,95].

Głównymi czynnikami wpływającymi na migrację plastyfikatorów jest rodzaj (struktura plastyfikatora – obecność określonych grup funkcyjnych, masa cząsteczkowa, rozgałęzienie i polarność) i stężenie plastyfikatora. Wpływ na proces migracji ma także sam proces uplastyczniania i jednorodność produktu oraz warunki badania migracji (rodzaj kontaktu, czas, temperatura). Ogólnie rzecz biorąc, im większy rozmiar cząsteczki plastyfikatora, tym mniejsza

tendencja do migracji z matrycy polimerowej. Liniowe plastyfikatory migrują łatwiej niż te o rozgałęzionej strukturze. Rozgałęzienia w cząsteczce plastyfikatora utrudniają jego ruch w matrycy polimerowej, ograniczając w ten sposób jego migrację [93]. Ze względu na dużą liczbę czynników, teoretyczne przewidywanie stopnia migracji plastyfikatora jest bardzo trudne i praktycznie nieuniknione jest przeprowadzanie eksperymentów. Dlatego organizacje takie jak Niemiecki Instytut Normalizacyjny (DIN), Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO) i Amerykańskie Towarzystwo Badań i Materiałów (ASTM) opracowały kilka znormalizowanych metodologii umożliwiających jakościową lub ilościową ocenę migracji plastyfikatorów, np. ISO 176, ISO 177, ASTM D2199, ASTM D1239, DIN 75201 [94,95].

2.7. Rynek plastyfikatorów i producenci

Elastyczny poli(chlorek winylu) stanowi 80-90% globalnego zużycia plastyfikatorów, a ciągły globalny wysoki popyt na elastyczny PVC prowadzi do stałego wzrostu zapotrzebowania na plastyfikatory, co doskonale widać na przestrzeni ostatnich 30 lat. W 1989 roku moce produkcyjne zachodnioeuropejskiego rynku plastyfikatorów szacowano na 0,97 mln ton, w tym czasie roczne tempo jego wzrostu wynosiło 3%. Kilka lat później w 1996 roku produkcja plastyfikatorów w Europie Zachodniej wynosiła już 1,25 mln ton, a w Stanach Zjednoczonych 0,64 mln ton [11]. W 2022 roku wielkość światowego rynku plastyfikatorów szacowana była na prawie 10,88 mln ton i prognozuje się, że wielkość tego rynku wzrośnie do ponad 14,32 mln ton w 2030 roku (Rys. 25) [96].



Rys. 25 Wielkość rynku plastyfikatorów na całym świecie w latach 2015-2030 (* - oznacza prognozę).

P&S Intelligence światowy rynek produkcji plastyfikatorów w 2024 roku oszacowało na 17,9 miliarda dolarów i prognozuje się, że jego średnia roczna stopa wzrostu (CAGR) wynosić będzie 5,6% i osiągnie 24,7 miliarda dolarów do 2030 roku [97].

Największym konsumentem plastyfikatorów na świecie są Chiny, odpowiadające za ponad połowę światowego zużycia plastyfikatorów w 2020 roku. Pozostałe kraje mają znaczący, choć mniejszy udział w globalnym zużyciu plastyfikatorów i są to m. in. Stany Zjednoczone, Indie czy Japonia. Natomiast w Europie największymi konsumentami plastyfikatorów są Niemcy, Włochy, Francja i Wielka Brytania. W 2020 roku plastyfikatory ftalanowe stanowiły 55% światowej konsumpcji plastyfikatorów, dla porównania w 2017 roku stanowiły 65%, a 2005 roku 88%. Spadek zużycia plastyfikatorów ftalanowych wynika m.in. z regulacji prawnych i zakazu stosowania ftalanów w niektórych zastosowaniach ze względu na ich potencjalne zagrożenie dla ludzkiego zdrowia, a także ciągłego rozwoju plastyfikatorów nieftalanowych oraz presji ze strony sprzedawców i konsumentów na ograniczenie stosowania ftalanów [4].

Rosnąca świadomość konsumentów w zakresie wpływu dodatków do polimerów na zdrowie i środowisko napędza z kolei rozwój rynku plastyfikatorów opartych o surowce odnawialne i przyjaznych dla środowiska tzw. bioplastyfikatorów o niskiej toksyczności. Z roku na rok zwiększa się zapotrzebowanie na ekologiczne produkty, które zapewniają bezpieczeństwo dla zdrowia ludzi i środowiska. Wg Mordor Intelligence w 2023 roku wielkość całkowitego światowego rynku bioplastyfikatorów oszacowano na 0,42 mln ton i oczekuje się, że do 2028 roku osiągnie 0,57 mln ton, rosnąc w tempie 6,3% do 2028 roku [98]. Natomiast wartość rynku bioplastyfikatorów w 2023 roku oszacowano na 1,52 miliarda dolarów i oczekuje się, że w latach 2023-2032 jego średnia roczna stopa wzrostu wynosić będzie około 6% i w 2032 roku osiągnie wartość 2,57 miliarda dolarów (Precedence Research) [99].

Czołowymi producentami plastyfikatorów na świecie są: UPC Technology Corporation, BASF SE, Arkema S.A., Dow Chemical Company, LG Chem Ltd., Evonik Industries AG, ExxonMobil Chemical czy Eastman Chemical Company.

W Polsce największym producentem plastyfikatorów jest Grupa Azoty ZAK S.A. w Kędzierzynie-Koźlu. Firma ta jest również drugim co wielkości w Europie producentem 2-etyloheksanolu, czyli jednego z podstawowych alkoholi wykorzystywanych do produkcji plastyfikatorów. W ofercie Grupy Azoty z segmentu OXO od 2015 roku znajduje się plastyfikator DEHT pod nazwą Oxovilfex™, który w 2018 roku całkowicie zastąpił

nieprzerwanie produkowany od 1963 roku DEHP (Oxoplast O[®] i Oxoplast Medica[®]). Ponadto spółka produkuje Oxofine™ TOTM i Oxofine™ DOA oraz plastyfikator polimeryczny Oxofine™ Poly2K [100]. Drugim producentem plastyfikatorów w Polsce jest firma Boryszew ERG w Sochaczewie, która w swojej ofercie ma takie plastyfikatory jak: DEHP (Ergoplast FDO), DEHT (Ergoplast TDO), DEHA (Egroplast ADO), DEHS (Ergoplast SDO) oraz bioplastyfikator ESBO pod nazwą handlową Ergoplast ES [101]. Wskazuje to jasno, że polscy producenci mają świadomość zmian zachodzących na rynku i poszukują alternatywy i uzupełnienia dla obecnie produkowanych dodatków.

2.8. Otrzymywanie plastyfikatorów

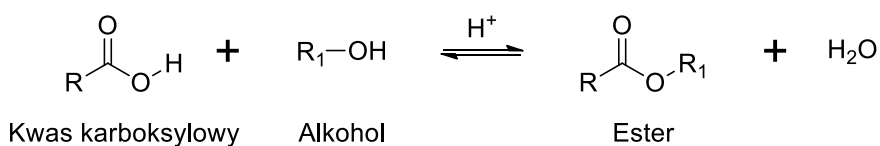
Proces otrzymywania plastyfikatorów może być złożony i różni się w zależności od rodzaju plastyfikatora oraz jego przeznaczenia. Istnieje kilka metod syntezy plastyfikatorów. W rozdziale tym skupiono się głównie na reakcji estryfikacji oraz epoksydacji. Omówiono szczegółowo mechanizmy i warunki reakcji estryfikacji oraz epoksydacji ze względu na wykorzystanie tych procesów w części eksperymentalnej pracy. Te dwie kluczowe metody chemiczne pozwalają na syntezę różnorodnych plastyfikatorów, zarówno przy zastosowaniu surowców petrochemicznych, jak i z grupy odnawialnych.

2.8.1. Estryfikacja

Reakcja estryfikacji jest jednym z najbardziej podstawowych i najważniejszych procesów w syntezie organicznej. Estry występują wszędzie, zarówno jako naturalne, jak i syntetyczne związki organiczne. Głównymi przykładami produktów reakcji estryfikacji są biopaliwa (biodiesel), rozpuszczalniki (octan etylu i octan metylu), farby i lakiery, leki, plastyfikatory, tworzywa sztuczne czy herbicydy i pestycydy. Estry są też często stosowane jako składniki aromatyzujące i konserwanty w produktach spożywczych, a także w przemyśle mydlarskim i kosmetycznym jako substancje zapachowe [102,103]. Najczęściej wytwarza się je w reakcji kwasu karboksylowego i alkoholu z eliminacją wody. Estry powstają również w wyniku wielu innych reakcji z udziałem bezwodników kwasowych, chlorków kwasowych, amidów, nitryli, nienasyconych węglowodorów, eterów, aldehydów, ketonów, alkoholi i estrów (poprzez wymianę estrów) [104].

Estryfikacja Fischera, uznawana za najpowszechniejszy i szeroko stosowany proces syntezy estrów, polega na ogrzewaniu mieszaniny kwasu karboksylowego i alkoholu

w obecności katalizatora (np. H₂SO₄ lub inny silny kwas mineralny), zgodnie ze schematem reakcji przedstawionym na Rys. 26. Ten proces napotyka jednak na poważne ograniczenia, takie jak niska konwersja i długi czas reakcji, które głównie wynikają z ustalenia równowagi regulowanego przez termodynamikę i kinetykę reakcji. Dla przesunięcia równowagi reakcji w kierunku otrzymania pożądanego produktu, czyli estru, konieczne jest zastosowanie nadmiaru jednego z reagentów, zazwyczaj alkoholu, lub ciągłe usuwanie wody, która jest produktem ubocznym w tej reakcji. Powstająca woda może prowadzić do hydrolizy estrów, czyli reakcji odwrotnej do estryfikacji [102].



Rys. 26 Schemat reakcji estryfikacji.

Reakcja estryfikacji może zachodzić z udziałem katalizatora lub bez, dlatego można wyróżnić niekatalizowaną estryfikację w warunkach nadkrytycznych oraz estryfikację katalizowaną, wykorzystującą katalizatory homogeniczne, heterogeniczne lub enzymy. Aby zaoszczędzić na kosztach produkcji, recyklingu i utylizacji katalizatora opracowano procesy estryfikacji bez udziału katalizatora, przeprowadzane w wysokich temperaturach i pod wysokim ciśnieniem. W tym procesie wykorzystuje się alkohol w stanie nadkrytycznym [105]. Wysoka temperatura zwiększa rozpuszczalność pomiędzy reagentami, co z kolei zwiększa reaktywność i szybkość reakcji. Niemniej jednak utrzymanie warunków nadkrytycznych przy wysokiej temperaturze (250–400°C) i wysokim ciśnieniu (10–25 MPa) sprawia, że ten proces jest niezwykle energochłonny. Stosowanie wysokich temperatur i ciśnień, wymaga także zastosowania zwiększonych środków bezpieczeństwa oraz kosztownej aparatury, co znacząco zwiększa koszt tego procesu [102].

W celu zwiększenia produktywności i przyspieszenia przebiegu reakcji, tak aby uzyskać pożądaną wydajność w krótszym czasie, zastosowanie katalizatora uważa się za niezbędne. Katalizator kwasowy działa jako donator protonów kwasu karboksylowego, czyniąc go podatnym na szybki atak nukleofilowy alkoholu. Aktywność katalizatora można dodatkowo zwiększyć zmieniając warunki reakcji, takie jak temperatura, stosując nadmiar alkoholu lub łącząc katalizator z aktywatorem/promotorem [102].

Najczęściej w przemyśle reakcję estryfikacji prowadzi się z udziałem homogenicznych katalizatorów takich jak H₂SO₄, HCl, HI, HF, AlCl₃, kwas metanosulfonowy (MSA) czy kwas

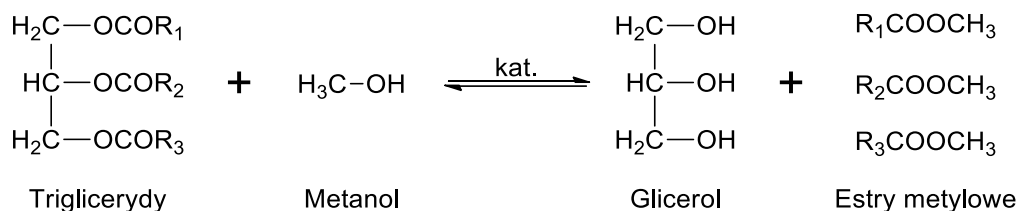
p-toluenosulfonowy (p-TSA). Spośród tych kwasów mineralnych, H_2SO_4 znajduje najszerze zastosowanie. Jest silnie kwaśny i ma silne działanie odwadniające. Ta silna kwasowość umożliwia protonowanie kwasu karboksylowego poprzez uwalnianie jonów H^+ w większym stężeniu i z bardzo dużą szybkością [102,106]. Kwas siarkowy ma najlepsze działanie katalityczne spośród katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych zapewniając konwersję 63,2% w porównaniu z 61,0%, 53,3%, 21,4%, 35,0% i 14,8% uzyskanymi odpowiednio dla p-TSA, HCl, HI, Dowex 50WX i Amberlyst 15 [107]. Zastosowanie katalizatorów homogenicznych zapewnia lepszą dostępność wolnych protonów w mieszaninach reakcyjnych ciecz-ciecz, co skutkuje większą szybkością reakcji w porównaniu z układami, w których stosuje się katalizatory heterogeniczne (mieszanki reakcyjne ciecz-ciało stałe) [108]. Jednakże, problematyczna separacja i oczyszczanie produktu w znacznej mierze podnosi koszty produkcji oraz stwarza ryzyko dla środowiska ze względu na wytwarzanie dużych ilości toksycznych odpadów. Wymagane jest także zastosowanie specjalistycznej aparatury odpornej na korozję [103].

Homogeniczne katalizatory, takie jak kwasy mineralne, są niedrogie i zapewniają wysoką konwersję. Jednakże, komplikują one dalszą separację, wytwarzając m.in. produkty uboczne podczas neutralizacji. Aby przeciwdziałać tym problemom, uznano, że katalizatory kwasowe w postaci stałej stanowią substytut katalizatorów homogenicznych. Katalizatory heterogeniczne są na ogół wytwarzane przez przyłączenie kwasowych grup funkcyjnych do stałego nośnika metodami fizycznymi lub chemicznymi, generując katalizatory z dostępnymi miejscami aktywnymi zapewniającymi szybką reaktywność [109]. Heterogeniczne katalizatory kwasowe, takie jak zeolity [110], heteropolikwasy [111], żywice jonowymienne [112], chlorki na nośniku [113] są szeroko badane jako opcja przyjazna dla środowiska, dzięki której proces estryfikacji jest ekologiczny. Zalety ich zastosowania stanowią również niższe koszty separacji i możliwość recyklingu. Mają one jednak również pewne wady. Heterogeniczne katalizatory kwasowe, takie jak zeolity, żywice jonowymienne oraz heteropolikwasy na nośniku krzemionkowym, cieszące się największą popularnością w procesie estryfikacji, charakteryzują się ograniczonym transferem masy, wysokimi kosztami oraz niską wydajnością produktu. Katalizatory te nie są jednak odnawialne, dlatego też rośnie nowy trend w produkcji odnawialnych katalizatorów heterogenicznych na bazie węgla [102].

Reakcję estryfikacji można prowadzić także z udziałem enzymów jako katalizatorów. Lipaza i esteraza, należące do grupy hydrolaz, należą do enzymów najczęściej omawianych

w literaturze [114]. Lipazy to enzymy, które katalizują szeroką gamę reakcji i charakteryzują się wysoką stabilnością [102]. Jednak z konwencjonalną biokatalizą wiążą się dwie główne wady: wysoki koszt enzymów i ograniczenia przenoszenia masy, skutkujące niską konwersją [114]. Stosowanie rozpuszczalników organicznych do otrzymywania i oczyszczania estrów w reakcji estryfikacji enzymatycznej oraz trudności z utrzymaniem stabilności mechanicznej enzymu (naniesionego na nośnik) i konieczność ciągłego usuwania wody ze środowiska reakcji to dwie główne przeszkody w zwiększeniu skali otrzymywania estrów tą metodą do zastosowań przemysłowych [102].

Jednym z typów reakcji estryfikacji jest transestryfikacja, znana również jako alkoholiza. Jest to reakcja równowagowa pomiędzy olejem/tłuszczem a alkoholem, w wyniku której powstaje ester i glicerol, w obecności katalizatora, którym może być kwas, zasada lub enzym [102,115]. Metanol i etanol są powszechnie używanymi alkoholami w procesie transestryfikacji. Zdecydowanie preferowany jest metanol z uwagi na jego niski koszt oraz korzystne właściwości fizyczne i chemiczne, takie jak niska temperatura wrzenia, wysoka reaktywność spowodowana krótkim łańcuchem węglowym i brak możliwości tworzenia azeotropów, co ułatwia proces odzyskiwania [116]. Schemat reakcji transestryfikacji przedstawiono na Rys. 27.



Rys. 27 Schemat reakcji transestryfikacji.

W przypadku reakcji transestryfikacji, najczęściej używane są katalizatory alkaliczne. Charakteryzują się one szybką reaktywnością przy niskim stężeniu katalizatora, działają w warunkach niskiej temperatury i krótkim czasie, co stanowi kontrast wobec katalizatorów kwasowych. Niestety, stosowanie katalizatorów alkalicznych wiąże się z pewnymi wyzwaniami, takimi jak ich wrażliwość na obecność wody lub wysoką zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w oleju, co może prowadzić do powstawania mydła podczas późniejszej emulgacji [117]. Homogeniczne katalizatory kwasowe stosowane do procesu transestryfikacji obejmują kwas siarkowy, kwas sulfonowy lub kwas solny, podczas gdy homogeniczne katalizatory zasadowe stanowią wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, metanolan sodu. Natomiast do katalizatorów heterogenicznych reakcji transestryfikacji należą stałe kwasy

i zasady, a mianowicie związki metali ziem alkalicznych, krzemiany tytanu, żywice anionowymienne i enzymy naniesione na nośniki. Zastosowanie katalizatorów heterogenicznych rośnie. Niemniej jednak, wykorzystanie tradycyjnych katalizatorów homogenicznych na skalę przemysłową jest wciąż dość powszechne z uwagi na niższe koszty, ograniczone problemy z przenoszeniem masy i wysoką aktywność katalityczną [102].

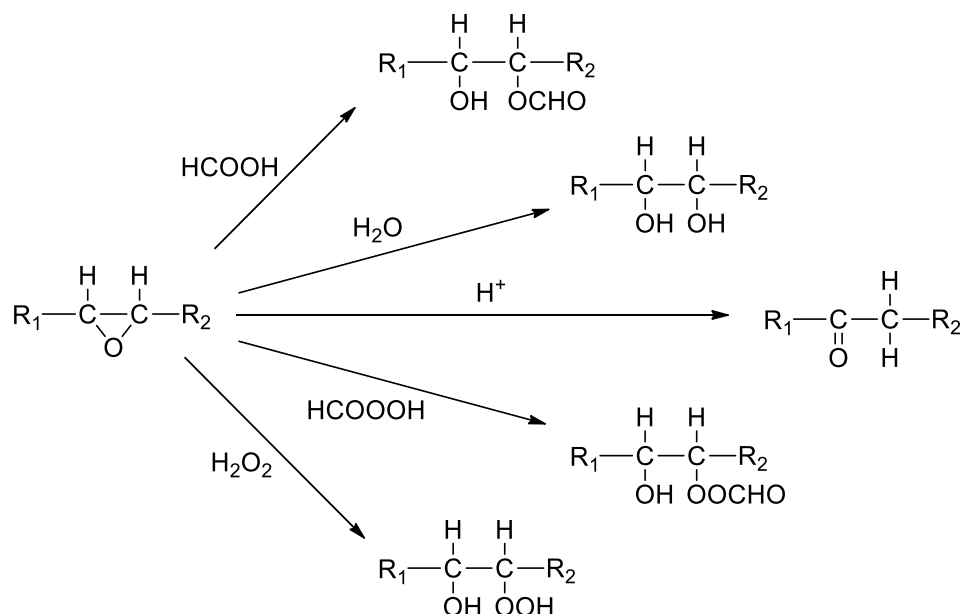
2.8.2. Epoksydacja

Epoksydowane oleje roślinne i epoksydowane estry metylowe kwasów tłuszczowych mają coraz większe znaczenie dla współczesnego przemysłu chemicznego. Wynika to z ich właściwości fizykochemicznych oraz korzystnej pod kątem ochrony środowiska naturalnego odnawialnej bazy surowcowej. Jest to szczególnie ważne z uwagi na obecne trendy rozwoju ekologicznych i biodegradowalnych produktów chemicznych [118]. Epoksydowane oleje roślinne i epoksydowane estry metylowe kwasów tłuszczowych wykazują wiele zastosowań, w tym jako smary, plastyfikatory, utwardzacze i stabilizatory w polimerach [119]. Ponadto działają one wraz z metalicznymi mydłami kwasów tłuszczowych jako stabilizatory termiczne, zapobiegając eliminacji chlorowodoru i tworzeniu niepożądanych związków polidienowych podczas procesu wytłaczania PVC. Stanowią również półprodukty w procesie produkcji pianek poliuretanowych [120,121].

Oleje roślinne pod względem chemicznym to triglicerydy kwasów tłuszczowych. Różnią się one długością łańcucha węglowodorowego pochodzącego od reszty kwasu tłuszczowego oraz stopniem jego nienasycenia [122]. Reakcja epoksydacji kwasów tłuszczowych polega na reakcji wiązania podwójnego węgiel – węgiel zawartego w jego łańcuchu węglowodorowym z aktywnym tlenem. W jej wyniku następuje dodanie atomu tlenu, przekształcając pierwotne wiązanie podwójne w trójczłonowy pierścień epoksydowy (oksiran) [123].

Najczęściej stosowaną metodą syntezy epoksydowanych pochodnych tłuszczów w procesach przemysłowych jest reakcja Prilezhaeva, czyli reakcja utleniania z użyciem nadtlenu wodoru w obecności kwasu karboksylowego [124]. Proces epoksydacji może być prowadzony jedno- lub dwuetapowo. Podczas epoksydacji jednoetapowej w reaktorze mieszane są: olej/kwas tłuszczowy, nadtlenek wodoru, kwas karboksylowy i katalizator, natomiast w dwuetapowym procesie kwas nadkarboksylowy otrzymuje się oddzielnie i wprowadza do reaktora zawierającego olej/kwas tłuszczowy [125]. Dwa powszechnie stosowane w przemyśle utleniacze to kwas nadmanganowy i kwas nadoctowy (najczęściej

stosowany), wytwarzane *in situ* przy użyciu nadtlenu wodoru jako donora tlenu i kwasu karboksylowego, takiego jak kwas mrówkowy lub kwas octowy. Nadkwas przenosi tlen do podwójnych wiązań tworząc pierścień oksiranowy [126–128]. Reakcja epoksydacji z użyciem kwasu mrówkowego może być przeprowadzona bez użycia katalizatora [129], natomiast z kwasem octowym należy użyć silnego kwasu nieorganicznego takiego jak HCl, HNO₃, H₃PO₄, a najczęściej stosowanym jest H₂SO₄ lub zastosować kwaśne żywice jonowymienne [130]. Zastosowanie silnych kwasów mineralnych ma jednak kilka wad, w tym nioselektywność i niską zawartość epoksydów w produkcie końcowym, ponieważ wysoce naprężony pierścień epoksydowy jest podatny na otwarcie pierścienia w warunkach kwaśnych, co prowadzi do powstania szeregu produktów ubocznych, takich jak diole, estry hydroksylowe, estolidy i inne dimery (Rys. 28) [131]. Selektowność reakcji można zwiększyć stosując jako katalizator kwaśne żywice jonowymienne (np. Amberlite® IR-122, Amberlite® IR 120H, Amberlyst® 15, KU-2 × 8), których zastosowanie powoduje zmniejszenie szybkości otwarcia utworzonego pierścienia oksiranowego [125,132–134]. Postępowanie z nadkwasem na dużą skalę jest bardzo niebezpieczne ze względu na jego niestabilność i właściwości wybuchowe w wysokich stężeniach [135]. Użycie kwasów mineralnych spowodowało również kilka problemów, takich jak korozja sprzętu i kwestie środowiskowe, dodatkowo zastosowany kwas mineralny musi zostać zneutralizowany i usunięty z produktu końcowego [136]. Utlenianie olefin przy użyciu nadkwasów często prowadzi się z zastosowaniem rozpuszczalników, takich jak heksan, heptan, toluen lub benzen. Rozpuszczalniki te stosuje się w celu zwiększenia szybkości reakcji epoksydacji, jednak ich zastosowanie przyspiesza również reakcje następcze tj. otwarcia pierścienia oksiranowego. Ich zastosowanie wiąże się także z pojawieniem się trudności podczas oczyszczania produktu (możliwe zanieczyszczenie produktu rozpuszczalnikiem oraz niektóre z nich są toksyczne np. benzen) [137]. Rezygnacja z użycia rozpuszczalników pozwoli zmniejszyć koszty epoksydacji poprzez wyeliminowanie etapu oczyszczania produktu (np. oddestylowania rozpuszczalnika) czy poprzez zmniejszenie ilości odpadów [138].



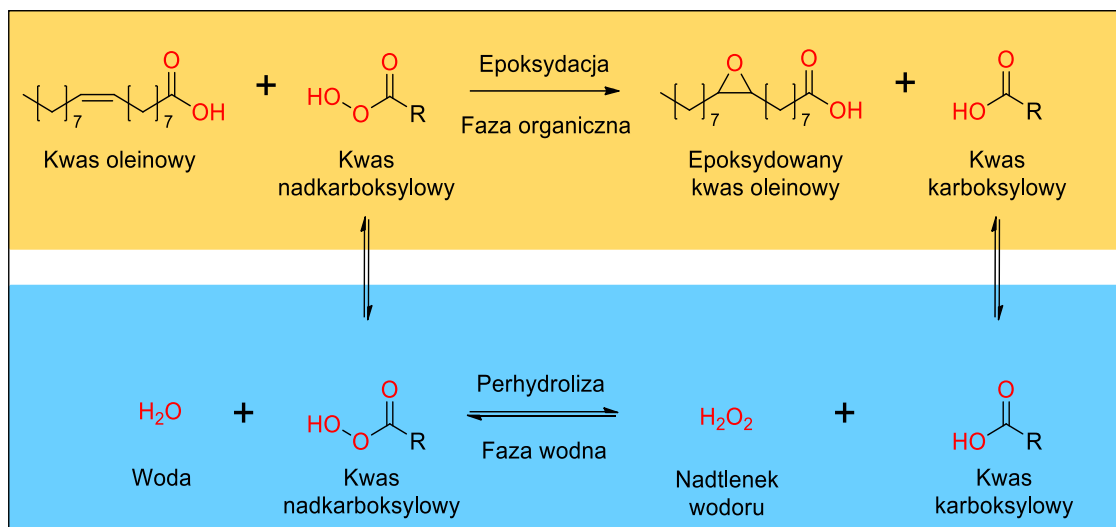
Rys. 28 Reakcje uboczne podczas reakcji epoksydacji.

Zastosowanie nadtlenku wodoru jako utleniacza w reakcji epoksydacji jest atrakcyjne zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska, jak i ekonomii. Związek ten jest tani, łatwo dostępny, a jedynym produktem ubocznym jest woda [139]. W ostatnich latach opracowano wiele różnych układów katalitycznych do reakcji epoksydacji z wykorzystaniem nadtlenku wodoru jako utleniacza. Oprócz powszechnie stosowanej metody w której do tworzenia pierścieni oksiranowych wykorzystuje się nadkwasę, a jako katalizator - kwasy mineralne czy silnie kwasowe żywice jonowymienne (skala przemysłowa), w procesach realizowanych na małą skalę reakcję epoksydacji prowadzi się także m.in. przy użyciu katalizatorów takich jak:

- enzymy np. lipaza B *Candida antarctica* immobilizowanej na żywicy akrylowej (Novozym® 435) lub na krzemionce [133,140],
- związki tytanowo-silikatowe np. Ti(IV)-SiO₂, Ti-MCM-41, amorficzny Ti/SiO₂ [141–144],
- kompleksy metali przejściowych np. z atomów wolframu, molibdenu czy wanadu [145–148], dodatkowo do takiego układu katalitycznego można zastosować ciecze jonowe, które działają jedynie jako rozpuszczalnik, aby ułatwić recykling katalizatora i jego ponowne użycie [119,149],
- ciecze jonowe np. [C₃SO₃HMIM][HSO₄], DodMImBF₄ [136,150],
- tlenek glinu syntetyzowany metodą zol-żel [139].

Reakcję epoksydowania zwykle prowadzi się w układzie dwufazowym i często dodaje się specjalne kokatalizatory, aby zapewnić lepszy kontakt reagentów w układzie reakcji dwufazowej (katalizatory przeniesienia fazowego) [151]. Reakcja epoksydacji nienasyconego

kwasy tłuszczowe wyłącznie przy użyciu nadtlenu wodoru, bez obecności organicznego kwasu nadkarboksylowego, nie zachodzi. Kwas nadkarboksylowy jest niezbędny do przeniesienia aktywnego tlenu z fazy wodnej do olejowej [152], co przedstawiono na Rys. 29.



Rys. 29 Schemat reakcji epoksydacji z użyciem kwasu nadkarboksylowego.

Prowadząc reakcję epoksydacji metodą konwencjonalną z użyciem kwasu nadkarboksylowego (mrówkowy lub octowy), po zakończeniu reakcji otrzymaną kwasową fazę organiczną należy zneutralizować do obojętnego pH przy pomocy wodnego roztworu np.: wodorotlenku sodu, chlorku sodu, węglanu sodu, wodorowęglanu sodu, węglanu potasu czy wodorofosforanu sodu, a następnie warstwę organiczną należy przemyć wodą destylowaną. Ostatni etap stanowi usunięcie wody z wykorzystaniem bezwodnego siarczanu magnezu lub procesu destylacji próżniowej [123,127,153–157].

3. CEL I ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie innowacyjnego, odpornego na migrację bioplastyfikatora PVC, który stanowi kombinację związków chemicznych typu estrów o zróżnicowanej długości łańcucha węglowodorowego, rozgałęzieniu oraz masie cząsteczkowej, w oparciu o przyjazne dla środowiska surowce. Pozwoliłoby to w przyszłości na zastąpienie szkodliwych dla środowiska i zdrowia plastyfikatorów ftalanowych. Koncepcja pracy uwzględniała także kompleksową analizę jego struktury chemicznej oraz zbadanie jej wpływu na przetwórstwo i właściwości PVC.

Zaplanowane badania obejmowały zaprojektowanie struktury oraz opracowanie metody syntezy nowego bioplastyfikatora z zastosowaniem surowców takich jak: kwas oleinowy, kwas octowy, kwas bursztynowy i glikol propylenowy. Z ich udziałem otrzymano dwa warianty bioplastyfikatora, pierwszy z nich stanowiły estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego, natomiast drugi były to estry kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego.

Prace badawcze prowadzono tak, aby bezpośrednio jako produkt estryfikacji uzyskać kombinację estrów o strukturze chemicznej, zapewniającej kompatybilność z PVC, zdolność do jego plastyfikacji oraz odporność na migrację z badanej matrycy polimerowej. Taki sposób syntezy bioplastyfikatora umożliwiłby obniżenie kosztów produkcji, poprzez eliminację etapów wydzielenia estrowych produktów ubocznych i pośrednich. W reakcji estryfikacji zastosowano katalizator kwasowy, a wodę stanowiącą uboczny produkt reakcji usuwano w sposób ciągły z układu reakcyjnego. Estry zawierające wiązania nienasycone poddano procesowi epoksydacji, aby dodatkowo zwiększyć zdolność ich związania z osnową polimerową. Dzięki temu możliwe było wytwarzanie nowego efektywnego bioplastyfikatora PVC w jednym układzie reakcyjnym, przy jednoczesnym obniżeniu kosztów produkcji i zużycia energii.

Istotnym zagadnieniem badawczym w ramach niniejszej pracy było ustalenie, w jaki sposób struktura oraz rodzaj użytych surowców wpływają na właściwości finalnego bioplastyfikatora. Ważnym aspektem badawczym było również otrzymanie bioplastyfikatora opartego na estrach, którego struktura chemiczna i właściwości umożliwiłyby zarówno wysoką kompatybilność z PVC, jak i odporność na migrację z matrycy polimerowej.

Kluczowe zadania wykonane w ramach realizacji głównego celu rozprawy doktorskiej:

- zaprojektowanie oraz opracowanie metody syntezy estrów mieszanych kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego, a także zbadanie struktury otrzymanych związków z użyciem chromatografii gazowej GC/MS i GC/FID
- zaprojektowanie oraz opracowanie metody syntezy estrów mieszanych kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego, a także zbadanie struktury otrzymanych związków z użyciem chromatografii gazowej GC/MS i GC/FID
- weryfikacja kompatybilności otrzymanych estrów mieszanych z PVC, określenie wpływu budowy opracowanych nowych bioplastyfikatorów na przebieg procesu przetwórstwa PVC oraz na właściwości otrzymanych kompozytów w porównaniu do komercyjnie dostępnych plastyfikatorów ftalanowych takich jak DEHP, DINP czy DEHT
- wytypowanie najbardziej efektywnego bioplastyfikatora i przeprowadzenie optymalizacji jego syntezy w skali laboratoryjnej oraz rozszerzenie jego charakterystyki poprzez zbadanie struktury otrzymanych związków z użyciem metod analizy instrumentalnej (GC/MS, GC/FID, FTIR), stabilności termicznej (TGA), biodegradacji (BG), a także wyznaczenie jego właściwości fizykochemicznych z wykorzystaniem metod analizy klasycznej (oznaczenie zawartości kluczowych grup funkcyjnych oraz lepkości i gęstości)
- dobranie odpowiedniej ilości bioplastyfikatora w kompozytach PVC, a także dobranie warunków przetwórstwa kompozytów PVC poprzez modyfikację temperatury i czasu żelowania PVC
- zbadanie przebiegu procesu syntezy bioplastyfikatora PVC o najlepszych właściwościach aplikacyjnych w powiększonej skali (ok. 6 kg) w reaktorze o pojemności 15 litrów oraz przeprowadzenie jego kompleksowej charakterystyki z użyciem wcześniej wymienionych technik analitycznych (GC/MS, GC/FID, FTIR, TGA, BG), a także z zastosowaniem dalszych technik, takich jak chromatografia żelowa (GPC) czy spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR). Dodatkowo, wyznaczenie kluczowych właściwości fizykochemicznych bioplastyfikatora, takich jak liczby charakterystyczne dla estrów, w tym liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa, hydroksylowa czy estrowa oraz określenie parametrów reologicznych i fizycznych, takich jak lepkość, gęstość oraz barwa.

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Charakterystyka surowców

Do syntezy bioplastyfikatorów wykorzystano następujące surowce:

- kwas oleinowy tech. 90%, Alfa Aesar,
- kwas bursztynowy $\geq 99,5\%$, Pol-Aura,
- kwas octowy cz.d.a. 99,5-99,9%, Chempur,
- glikol propylenowy (1,2-propanodiol) cz.d.a., Chempur,
- toluen cz.d.a., Chempur,
- cykloheksan cz.d.a., Chempur,
- kwas metanosulfonowy bezw. $\geq 99,0\%$, Sigma Aldrich,
- kwas mrówkowy cz.d.a. 85%, Chempur,
- nadtlenuk wodoru cz.d.a. 30%, Chempur,
- wodorofosforan sodu dihydrat, Chempur,
- wodorowęglan sodu, Chempur.

W badaniach aplikacyjnych, oprócz zsyntetyzowanych bioplastyfikatorów zastosowano:

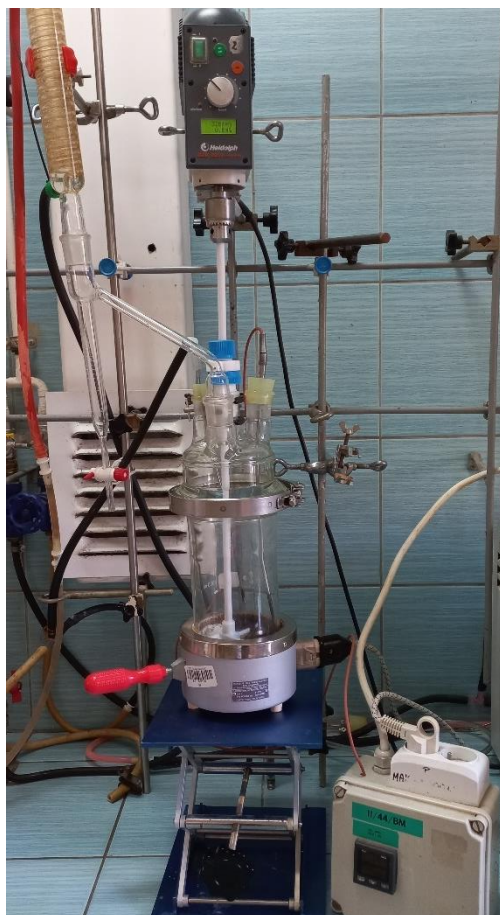
- poli(chlorek winylu) o nazwie handlowej Polanvil S-70, Anwil,
- węglan wapnia o nazwie handlowej Extra-1, Piotrowice II Tarnobrzeg,
- stabilizator termiczny wapniowo-cynkowy o nazwie handlowej Baeropan R8890KA/2, Baerlocher GmbH,
- DEHP o nazwie handlowej Oxoplast O30, Grupa Azoty ZAK S.A.,
- DINP o nazwie handlowej Jayflex™, ExxonMobil
- DEHT o nazwie handlowej Oxoviflex, Grupa Azoty ZAK S.A..

4.2. Aparatura

4.2.1. Aparatura wykorzystywana w procesie estryfikacji i epoksydacji w skali laboratoryjnej

W skali laboratoryjnej reakcje estryfikacji i epoksydacji prowadzono w szklanym reaktorze o pojemności 250 cm³, 500 cm³, 1000 cm³ lub 2000 cm³ zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, regulator temperatury z czujnikiem temperatury Pt-100, doprowadzenie azotu,

nasadkę azeotropową, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz (w reakcjach epoksydacji oraz w wybranych reakcjach estryfikacji). Reaktor ogrzewano z wykorzystaniem czaszy grzewczej z automatyczną regulacją temperatury. Zestaw przedstawiono na Rys. 30. Po reakcji epoksydacji produkt oczyszczano przy pomocy szklanego rozdzielacza, a następnie suszono z wykorzystaniem rotacyjnej wyparki próżniowej firmy Heidolph.



Rys. 30 Zestaw wykorzystywany w procesie estryfikacji i epoksydacji w skali laboratoryjnej, na zdjęciu reaktor szklany o pojemności 1000 cm³.

4.2.2. Aparatura wykorzystywana w procesie estryfikacji i epoksydacji w skali wielkolaboratoryjnej

W skali wielkolaboratoryjnej reakcje estryfikacji i epoksydacji prowadzono w zestawie składającym się z reaktora o pojemności 15 dm³ firmy Amar Equipment Pvt. Ltd., wykonanego ze stali kwasoodpornej, zaopatrzonego w węzownicę z funkcją chłodzenia, napęd magnetyczny (sprzęgło magnetyczne + mieszadło mechaniczne), mieszadło turbinowe, spust dolny, doprowadzenie azotu, czujnik temperatury, nasadkę azeotropową, chłodnicę zwrotną, zawór z lejkiem do dozowania surowca oraz wkraplacz na statywie. Zestaw przedstawiono na Rys. 31. Po reakcji epoksydacji produkt oczyszczano przy pomocy szklanego rozdzielacza, a następnie suszono z wykorzystaniem rotacyjnej wyparki próżniowej.



Rys. 31 Zestaw wykorzystywany w procesie estryfikacji i epoksydacji w skali wielolaboratoryjnej, na zdjęciu reaktor ze stali kwasoodpornej o pojemności 15 dm³.

4.2.3. Aparatura wykorzystywana do przygotowania kompozytów PVC

W celu otrzymania kompozytów PVC w pierwszej kolejności przygotowano i zżelowano mieszanki dry-blend w mieszalniku periodycznym firmy HAAKE™ PolyLab™ QC z oprogramowaniem PolySoft OS, wyposażonym w komorę Reomix 600 (Rys. 32). Następnie otrzymane próbki PVC prasowano przy użyciu prasy hydraulicznej typ LP-S-50 firmy Labtech Engineering Co. (Rys. 33), w celu uzyskania kompozytów PVC o jednakowej grubości do badań właściwości fizycznych, mechanicznych czy migracji plastyfikatora.



Rys. 32 Mieszalnik periodyczny firmy HAAKE™ PolyLab™ QC wykorzystywany do przygotowania kompozytów PVC.



Rys. 33 Prasa hydrauliczna typ LP-S-50 firmy Labtech Engineering Co. wykorzystywana do prasowania żelowanych próbek PVC.

4.3. Charakterystyka bioplastyfikatora

Charakterystykę otrzymanych bioplastyfikatorów, a także surowców czy produktów pośrednich dokonano za pomocą wybranych technik analizy instrumentalnej takich jak chromatografia gazowa, spektroskopia w podczerwieni, termogravimetria czy spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego. A także z zastosowaniem technik analizy klasycznej między innymi przeprowadzając oznaczenia liczby kwasowej, epoksydowej, jodowej, hydroksylowej czy estrowej, charakterystycznych dla związków estrowych i epoksydowych.

4.3.1. Chromatografia gazowa

W celu poznania składu produktów reakcji estryfikacji ich analizę jakościową i ilościową przeprowadzono z użyciem metody chromatografii gazowej chromatografii gazowej z detektorem masowym GC/MS oraz z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym GC/FID.

Do analizy GC/MS wykorzystano chromatograf gazowy 7890A Agilent Technologies wyposażony w detektor masowy MSD typ 7000 GC/MS Triple Quad, stację komputerową z oprogramowaniem Mass Hunter oraz wysokotemperaturową kolumnę chromatograficzną DB-5HT o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm. Analizy przeprowadzono w temperaturze od 80 do 340°C. Natomiast do analizy GC/FID wykorzystano chromatograf gazowy AT 7890A PerkinElmer Autosystem XL wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), dozownik *on-column* oraz wysokotemperaturową kolumnę chromatograficzną ZB-5HT o długości 15 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu

0,10 μm . Analizy przeprowadzono w temperaturze od 50 do 370°C. Jako gazu nośnego użyto helu pod stałym ciśnieniem 70 kPa.

Identyfikacji jakościowej składników mieszaniny poreakcyjnej dokonano na podstawie analizy metodą GC/FID z wykorzystaniem dostępnych wzorców, a także w oparciu o interpretację zarejestrowanych w trakcie analizy widm masowych (GC/MS), które porównywano z wzorcowymi widmami MS z biblioteki komputerowej NIST MS Search 2.0. Stężenia poszczególnych grup związków (tj. analizę ilościową) ustalono metodą normalizacji wewnętrznej, przyjmując współczynnik korelacji dla każdego składnika równy 1,000.

Dla każdej próbki wykonano dwa niezależne powtórzenia, a jako wynik końcowy przyjęto wartość średnią.

4.3.2. Chromatografia żelowa

Metoda chromatografii żelowej (GPC) pozwala na określenie masy cząsteczkowej i jej rozkładu w próbce na podstawie czasu retencji. Analizę przeprowadzono przy użyciu systemu Agilent 1260 Infinity z detektorem RI, stosując rozpuszczalnik THF z inhibitorem BHT, przepływ 1,0 ml/min i temperaturę 40°C. Użyto kolumn PLgel 3 μm MIXED E (300x7,5 mm) oraz PLgel 5 μm MIXED C (300x7,5 mm) z prekolumną PLgel 3 μm Guard (50x7,5 mm). Kalibrację wykonano z wykorzystaniem wzorców liniowego polistyrenu o masach od 162 do 56 600 g/mol.

4.3.3. Właściwości fizykochemiczne

W celu oceny przebiegu reakcji estryfikacji oraz reakcji epoksydacji dla otrzymanych produktów zbadano następujące właściwości fizykochemiczne:

- Liczba kwasowa (L_K) została wyznaczona zgodnie z normą PN-EN 14104 „Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów -- Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) -- Oznaczanie liczby kwasowej” [158].
- Liczba epoksydowa (L_{Ep}) została wyznaczona zgodnie z normą PN-C-89085-13 „Żywice epoksydowe -- Metody badań -- Oznaczanie liczby epoksydowej i równoważnika epoksydowego” [159].
- Liczba hydroksylowa (L_{OH}) została wyznaczona zgodnie z normą DIN 53240-1 „Oznaczanie liczby hydroksylowej - Część 1: Metoda bez katalizatora” [160].
- Liczba jodowa (L_I) została wyznaczona zgodnie z normą PN-87/C-04281 „Produkty chemiczne organiczne -- Metody badań -- Oznaczanie liczby jodowej” [161].

- Liczba zmydlenia (L_Z) została wyznaczona zgodnie z normą PN-EN ISO 3657 „Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce -- Oznaczanie liczby zmydlenia” [162].
- Liczba estrowa (L_E) została obliczona na podstawie równania (1), w którym od wartości liczby zmydlenia odjęto wartość liczby kwasowej.

$$L_E = L_Z - L_K \quad (1)$$

- Zawartość wody oznaczono z wykorzystaniem aparatu Karla Fischera 870 KF Titrino Plus (Metrohm) zgodnie z normą PN-ISO 760 „Oznaczanie wody -- Metoda Karla Fischera (Metoda ogólna)” [163].
- Lepkość kinematyczna została wyznaczona zgodnie z normą PN-EN ISO 3104 „Przetwory naftowe -- Ciecze przezroczyste i nieprzezroczyste -- Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej” [164]. Oznaczenia przeprowadzono w temperaturze 20°C, 40°C i 60°C.
- Gęstość została wyznaczona zgodnie z normą PN-EN ISO 3675 „Ropa naftowa i ciekłe przetwory naftowe -- Laboratoryjne oznaczanie gęstości -- Metoda z areometrem” [165]. Oznaczenia przeprowadzono w temperaturze 20°C, 40°C i 60°C.

Dla każdej metody wykonano trzy powtórzenia, a jako wynik końcowy przyjęto wartość średnią.

4.3.4. ^1H spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego zastosowano w celu zbadania struktury zsyntetyzowanych bioplastyfikatorów. Widma ^1H magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR) zarejestrowano za pomocą spektrometru Varian UNITY INOVA przy częstotliwości 300 MHz, gdzie deuterowanego chloroformu (CDCl_3) użyto jako rozpuszczalnika, natomiast tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca wewnętrznego.

4.3.5. Biodegradacja

Ważnym aspektem dla bioplastyfikatora jest wyznaczenie jego rozkładu biologicznego, dlatego dla zsyntetyzowanego bioplastyfikatora przeprowadzono badanie biodegradacji (BG) na podstawie wytycznych OECD 301 F "Respirometria manometryczna" oraz metodą C.4-D ujętą w „Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. ustalającego metody badań zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady

w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Dz. U. L 142 z 31.05.2008, s.1)”. Niniejsza metoda badań polega na oznaczeniu podatności na rozkład biologiczny substancji organicznych. Wartość procentową biodegradacji (BG) oblicza się na podstawie analizy zużytego tlenu. Ilość tlenu pobrana przez mikroorganizmy podczas biodegradacji substancji badanej, skorygowaną o pobór w równoległej ślepej próbie z inokulum, jest wyrażana jako procent teoretycznego zapotrzebowania tlenu (TZT). TZT obliczono na podstawie składu pierwiastkowego próbki oznaczonego zgodnie z procedurą badawczą BA-AD/PB-11 ”Oznaczanie zawartości azotu, węgla, wodoru i siarki metodą mikroanalizy elementarnej.”

Test biodegradacji prowadzono przez 28 dni w temperaturze $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ w ciemności, który przeprowadzono dla pięciu próbek. Jedna z materiałem referencyjnym glikolem etylenowym, dwie z zsyntetyzowanym bioplastyfikatorem i dwie z ślepą próbą zawierającą tylko inokulum bakteryjne. W przypadku bioplastyfikatora i próby ślepej jako wynik końcowy przyjęto średnią wartość z dwóch niezależnych próbek.

Aby określić BG (%) badanej substancji, najpierw obliczono biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT) ($\text{mg O}_2/\text{mg}$) zgodnie z równaniem (2), mierząc pobór tlenu w badanej substancji (OU) (mg) skorygowany o pobór tlenu w ślepej próbie (OUB) (mg) podzielony przez masę badanej substancji (W) (mg). Następnie BG obliczono zgodnie z równaniem (3), gdzie TZT wynosi 2,4 ($\text{mg O}_2/\text{mg}$).

$$BZT = \frac{OU - OUB}{W} \quad (2)$$

$$BG = \frac{BZT}{TZT} \cdot 100\% \quad (3)$$

4.3.6. Barwa

Wynik pomiaru barwy w skali APHA / Hazena odzwierciedla intensywność i zabarwienie próbki, co jest istotne dla oceny jakości i zgodności kolorystycznej materiałów. Pomiar barwy w skali Hazena przeprowadzono za pomocą aparatu HunterLab ColorQuest XE z UltraScan Vis, przy użyciu oprogramowania EasyMatch QC. Do pomiaru wykorzystano kuwetę o grubości 50 mm. Skala Hazena, używana do oceny barwy cieczy, mierzy stopień zabarwienia od bezbarwności do żółci. Podczas pomiaru, próbka została umieszczona w kuwecie, a aparat zarejestrował jej barwę w standardowych warunkach oświetleniowych. Pomiar wykonano czterokrotnie.

4.4. Charakterystyka bioplastyfikatora i kompozytów PVC

Spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz analizę termogravimetryczną (TGA) zastosowano w celu scharakteryzowania zarówno bioplastyfikatora jak i kompozytów PVC zawierających zsyntetyzowany bioplastyfikator.

4.4.1. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Spektroskopię FTIR wykorzystano celem identyfikacji kluczowych grup funkcyjnych występujących m.in. w zastosowanych surowcach, produktach pośrednich, otrzymanych bioplastyfikatorach oraz ich kompozytach z PVC. Widma w podczerwieni z transformacją Fouriera zarejestrowano na spektrometrze FTIR Nicolet 6700 z oprogramowaniem Omnic firmy THERMO Scientific przy użyciu przystawki odbiciowej SMART ATR i kryształów z selenku cynku ZnSe 45° i/lub ZnSe 60°. Badania metodą FTIR przeprowadzono w oparciu o normę PN-ISO 6286 "Spektrometria absorpcyjna cząsteczkowa. Terminologia, informacje ogólne, aparatura" [166] i procedurę badawczą BA-AG/PB-05 „Procedura ogólna badania próbek z zastosowaniem spektrometrii FT-IR”.

Dla próbek z PVC jakość widm odbiciowych ATR nie była zadawalająca, ponieważ intensywność poszczególnych pasm była zależna od stopnia twardości próbki i od stopnia przylegania próbki do kryształu. W związku z powyższym sporządzono błonki polimerowe i wykonano dla nich widma transmisyjne o dobrej jakości. W tym celu odpowiednią ilość próbki rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF), wylano na płaską powierzchnię i odparowano rozpuszczalnik.

4.4.2. Termogravimetria

Za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) zbadano stabilność termiczną i termooksydacyjną otrzymanych bioplastyfikatorów, jak i ich kompozytów z PVC przy użyciu urządzenia Mettler Toledo TGA 2 Thermobalance. Próbki bioplastyfikatora ogrzewano w otwartym tyglu platynowym (Pt 70 µl bez pokrywy) w zakresie temperatur 30-600°C z szybkością ogrzewania 10°C/min w dynamicznej (100 ml/min) atmosferze azotu (atmosfera obojętna) lub powietrza (atmosfera utleniająca). Natomiast próbki PVC (około 10 mg) ogrzewano w otwartym tyglu platynowym (Pt 70 µl), w zakresie temperatur od 30 do 800°C z szybkością ogrzewania 20°C/min, w dynamicznej (100 ml/min) atmosferze azotu lub

powietrza. Termogramy analizowano przy użyciu oprogramowania STAR^e Thermal Analysis Software (wersja 15.00).

4.5. Charakterystyka kompozytów PVC

Dla weryfikacji kompatybilności otrzymanych bioplastyfikatorów z PVC oraz ich wpływu na właściwości tego polimeru oznaczono kluczowe właściwości użytkowe kompozytów PVC. Analizowano między innymi twardość, gęstość, właściwości mechaniczne oraz migrację plastifikatora. Dodatkowo, dokonano pomiaru temperatury zeszklenia (T_g) w celu oceny efektywności obniżenia tego parametru przez plastyfikatory. Po badaniu migracji oceniano również zmiany barwy kompozytów PVC, mając na celu identyfikację ewentualnej degradacji materiału.

4.5.1. Twardość Shore'a A i D

Twardość Shore'a A i D określono zgodnie z normą PN-ISO 868 „Tworzywa sztuczne i ebonit -- Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a)” [167] przy użyciu twardościomierza firmy Zwick. Pomiar wykonano w pięciu różnych miejscach badanej próbki, a jako wynik końcowy przyjęto wartość średnią.

4.5.2. Gęstość

Gęstość oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 1183-1 „Tworzywa sztuczne -- Metody oznaczania gęstości tworzyw sztucznych nieporowatych -- Część 1: Metoda zanurzeniowa, metoda piknometru cieczowego i metoda miareczkowa” [168] przy użyciu zestawu do oznaczania gęstości AG-204 firmy Mettler Toledo. Pomiar wykonano w trzech powtórzeniach, a jako wynik końcowy przyjęto wartość średnią.

4.5.3. Właściwości mechaniczne

Wytrzymałość na rozciąganie (*ang. tensile strength* (TS)) wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1 „Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Część 1: Zasady ogólne” [169]. Natomiast wydłużenie przy zerwaniu (*ang. elongation at break* (EB)) wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2 „Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Część 2:

Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do różnych technik formowania” [170]. Do wyznaczenia tych parametrów użyto maszyny wytrzymałościowej Instron 4466. Pomiarów wykonano w pięciu powtórzeniach, a jako wynik końcowy przyjęto wartość średnią.

4.5.4. Migracja plastyfikatora

Migrację plastyfikatora określono zgodnie z normą PN-EN ISO 177 „Tworzywa sztuczne – Oznaczanie migracji plastyfikatorów” [171]. Metoda ta polega na umieszczeniu próbki testowej (w kształcie krążka) wyciętej z płyty badanego materiału i umieszczonej w bliskim kontakcie z dwoma arkuszami, zdolnymi do absorpcji plastyfikatorów. Następnie jest ona poddawana ogrzewaniu w określonych warunkach (70°C, obciążenie 5 kg). Utrata masy badanej próbki, teoretycznie równa wzrostowi masy arkuszy, jest miarą migracji plastyfikatora. Jako materiał absorbujący zastosowano krążki polietylenowe, a migrację określono po 7 i 28 dniach. Dla każdej próbki wykonano trzy powtórzenia, a jako wynik końcowy przyjęto wartość średnią.

4.5.5. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Temperaturę zeszklenia (T_g) wyznaczono za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy użyciu urządzenia Mettler Toledo DSC 822e. Próbkę PVC (około 10 mg) ogrzewano w aluminiowym tyglu (Al 40 μ l) zamkniętym perforowaną pokrywką (0,5 mm), w dynamicznej (50 ml/min) atmosferze azotu, przy szybkości ogrzewania 10°C/min. Wartości T_g zostały pobrane z drugiego cyklu ogrzewania w celu wyeliminowania historii termicznej i odpowiadają punktowi środkowemu krzywych DSC zmierzonych z przedłużenia linii bazowej przed i po przejściu.

4.5.6. Barwa

Barwa kompozytów PVC przed i po teście migracji została określona za pomocą kolorymetru Konica Minolta Model CR-300 przy użyciu parametrów koloru CIELab: L/L^* , od czarnego (0) do białego (100); a/a^* , od zielonego (-) do czerwonego (+); i b/b^* , od niebieskiego (-) do żółtego (+) [172]. Barwa próbek PVC została wyrażona jako całkowita różnica kolorów (ΔE^*) zgodnie z następującym równaniem (4) [173]:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L - L^*)^2 + (a - a^*)^2 + (b - b^*)^2} \quad (4)$$

gdzie parametry L, a, b odnoszą się do kompozytów PVC po 28 dniach testu migracji, a parametry L*, a*, b* odnoszą się do kompozytów PVC przed testem migracji - jako próbek referencyjnych.

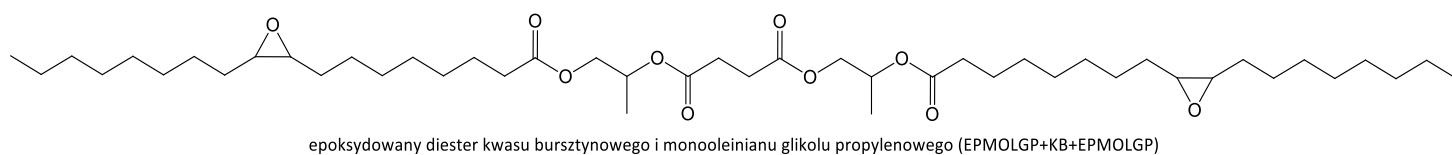
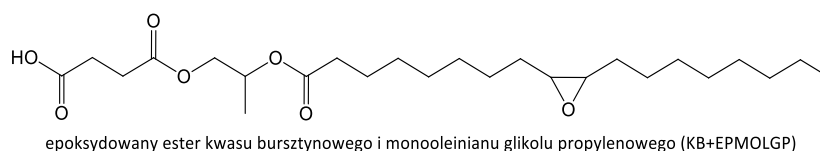
4.6. Synteza bioplastyfikatora

Analiza literatury wyraźnie wskazuje, że polimerem dla którego przede wszystkim dedykowana jest światowa produkcja plastyfikatorów jest PVC. Najczęściej do jego uplastycznia wykorzystywane są związki typu estrów. Z tego względu w niniejszej pracy jako surowce do opracowania nowego bioplastyfikatora PVC wytypowano związki chemiczne, które posiadają w swojej strukturze ugrupowania zdolne do tworzenia wiązań estrowych, a także charakteryzują się niską toksycznością i wysoką biodegradowalnością, takie jak:

- kwas oleinowy (kwas tłuszczowy zawierający jedną grupę karboksylową i jedno wiązanie nienasycone) - naturalnie kwas ten występuje w tłuszczach (jest głównym składnikiem oleju rzepakowego, oliwy z oliwek czy wysokooleinowego oleju słonecznikowego);
- kwas bursztynowy (kwas organiczny zawierający dwie grupy karboksylowe) - powszechnie występuje w przyrodzie, jest obecny w większości owoców i warzyw;
- kwas octowy (kwas organiczny zawierający jedną grupę karboksylową) - powstaje w wyniku fermentacji alkoholowej z alkoholu etylowego pod wpływem bakterii;
- glikol propylenowy (alkohol zawierający dwie grupy hydroksylowe) - dodatek do żywności lub składnik wielu produktów kosmetycznych i higienicznych.

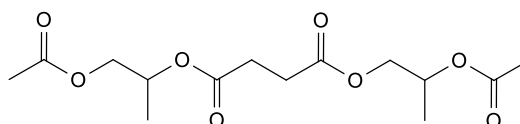
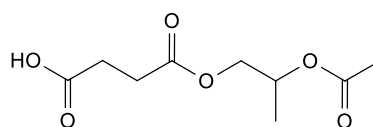
Z wykorzystaniem wymienionych wyżej związków zaprojektowano struktury dwóch rodzajów bioplastyfikatorów, tak aby zapewnić ich jak największą efektywność w plastyfikacji PVC. Ich syntezę zaplanowano w kilku etapach. Dla związków zawierających wiązania nienasycone w łańcuchach węglowodorowych obejmowały one reakcje estryfikacji i epoksydacji:

1. bioplastyfikator wariant 1, który stanowią epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (Rys. 34),



Rys. 34 Zaprojektowane struktury epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 1).

2. bioplastyfikator wariant 2, który stanowią estry kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (Rys. 35).



Rys. 35 Zaprojektowane struktury estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 2).

Reakcja estryfikacji złożonych układów reagentów nie jest procesem selektywnym. Z tego względu przewidziano, że wytypowane struktury nie będą stanowić jedynych składników mieszaniny poreakcyjnej. Etapy i warunki syntezy oraz poszczególne surowce dobrano więc tak aby, powstające produkty uboczne również charakteryzowały się budową chemiczną, która zapewni ich kompatybilność z PVC oraz zdolność do jego plastyfikacji. Głównym założeniem było otrzymanie w jednym układzie reakcyjnym bioplastyfikatora, który będzie stanowił kompozycję związków o różnych masach cząsteczkowych, rozgałęzieniach i długościach łańcucha. Przy czym każdy z nich z uwagi na strukturę chemiczną wykazywał będzie kompatybilność z PVC. W ten sposób możliwe jest uzyskanie gotowej formułacji plastyfikatorów w jednym procesie produkcyjnym. Przyczyni się to do obniżenia kosztów ze względu na brak konieczności wydzielania poszczególnych typów estrów z mieszaniny poreakcyjnej. Pozwala to również uniknąć konieczności komponowania układu z kilku typów

plastyfikatorów, co jest standardową procedurą przy tworzeniu formulacji dla kompozytów PVC.

Dobór parametrów procesu zarówno dla reakcji estryfikacji, jak i reakcji epoksydacji, dokonano na podstawie przeglądu literatury [102,104,137,157,174–176] oraz w oparciu o wcześniej wykonane badania w tym zakresie w Grupie Badawczej Biogospodarka w Łukasiewicz – ICSO "Blachownia". Wyniki tych badań zostały udokumentowane m.in. w publikacjach naukowych oraz zgłoszonych patentach [55,177–180]. Przedmiotem wynalazku PL 238 581 B1 [179], którego współtwórcą jest doktorantka, a który został zgłoszony do Urzędu Patentowego w 2018 roku, jest sposób otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych, stosowanych przede wszystkim jako plastyfikatory. Opisany w tym patencie sposób otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych stanowił punkt wyjścia dla części eksperymentalnej w niniejszej pracy. Dzięki temu możliwe było wstępne określenie dla reakcji estryfikacji parametrów syntezy bioplastyfikatorów, takich jak rodzaj i stężenie katalizatora, stosunek molowy reagentów, rodzaj azeotropowego rozpuszczalnika oraz temperatura reakcji. W patencie opisano także proces epoksydacji, który w niniejszej pracy prowadzono z zastosowaniem kwasu nadmanganowego powstającego *in situ* przy użyciu nadtlenku wodoru (30%) i kwasu mrówkowego (85%).

W trakcie realizacji doktoratu zsyntetyzowano dwa rodzaje bioplastyfikatorów, o znacząco różnej długości łańcucha, masie molowej oraz zawartości reaktywnych grup funkcyjnych, które mają zdolność oddziaływania z matrycą polimerową, tj. z PVC. Wpływ na zróżnicowanie struktur bioplastyfikatora miało zastosowanie obok kwasu bursztynowego i glikolu propylenowego, których użyto w każdej syntezie, kwasu oleinowego ($M_w = 282,46$ g/mol i jedno wiązanie nienasycone) lub kwasu octowego ($M_w = 60,05$ g/mol i zero wiązań nienasyconych).

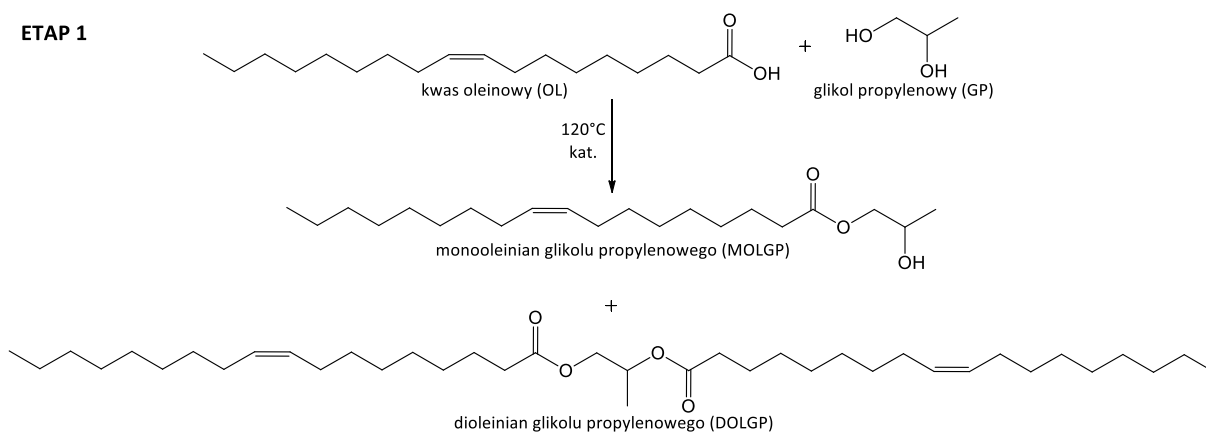
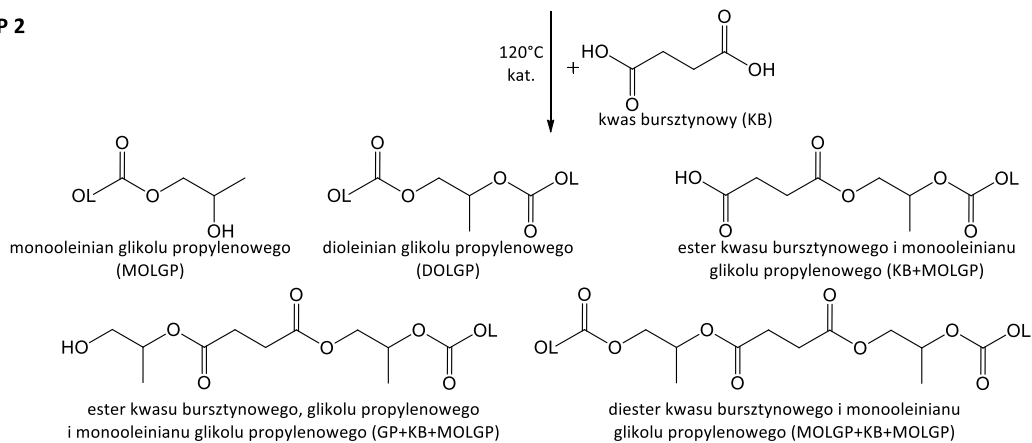
4.6.1. Otrzymywanie bioplastyfikatora wariant 1 (epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego)

Celem przeprowadzonych badań było uzyskanie mieszaniny epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego, przeznaczonych do badań aplikacyjnych z PVC. Synteza tych estrów składała się z trzech etapów. Ich kolejność jest niezwykle istotna, gdyż warunkuje oczekiwaną strukturę bioplastyfikatora. W pierwszym etapie przeprowadzono estryfikację glikolu propylenowego z kwasem oleinowym w obecności kwasu metanosulfonowego jako katalizatora. Proces ten był prowadzony w taki sposób

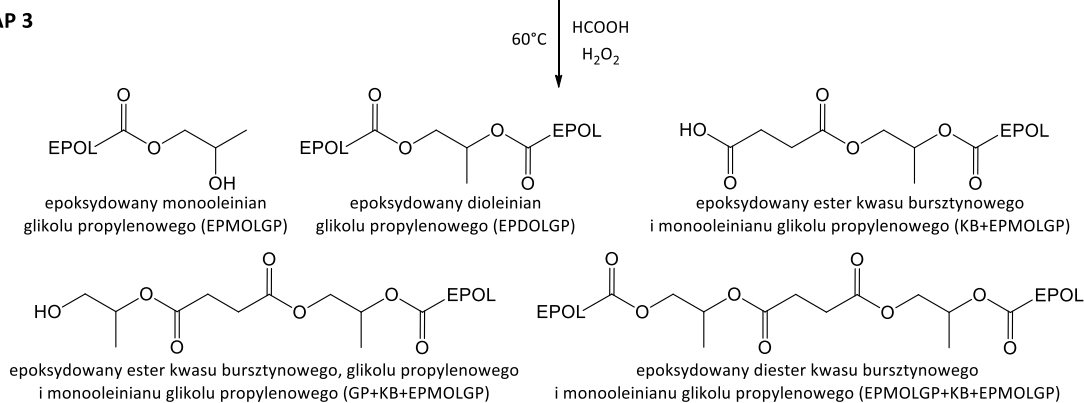
(poprzez odpowiedni dobór stosunku molowego reagentów), aby jako główny produkt uzyskać monooleinian glikolu propylenowego. Reakcja ta nie jest selektywna, dlatego oprócz oczekiwanych monoestrów, powstają także diestry glikolu propylenowego i kwasu oleinowego. Projektując strukturę bioplastyfikatora oraz planując proces jego syntezy zakładano ich obecność w mieszaninie poreakcyjnej. Z uwagi na obecność ugrupowań estrowych i hydroksylowych, a także po procesie epoksydacji ugrupowań oksiranowych, powinny one stanowić cenny składnik finalnej kompozycji. W drugim etapie syntezy do uzyskanej w pierwszym etapie mieszaniny estrów dodano kwas bursztynowy oraz katalizator, aby otrzymać estry kwasu bursztynowego i monooleinianu glikolu propylenowego. Trzeci etap obejmował reakcję epoksydacji wiązań nienasyconych pochodzących z kwasu oleinowego, w celu utlenienia wiązań nienasyconych i wprowadzenia grup oksiranowych do struktury bioplastyfikatora. Potencjalnie po każdym etapie syntezy uzyskano związek lub mieszaninę związków, które mogą pełnić rolę plastyfikatora. Dlatego też po każdym etapie syntezy pobrano próbkę bioplastyfikatora i zweryfikowano jego skuteczność oraz efektywność w uplastycznianiu PVC.

4.6.1.1. 1 ETAP

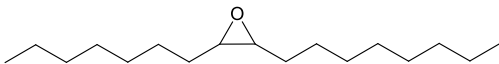
Glikol propylenowy poddano reakcji estryfikacji z kwasem oleinowym z wykorzystaniem kwasu metanosulfonowego (MSA, 0,2% m/m) jako katalizatora, której schemat przedstawiono na Rys. 36 (Etap 1). Proces przeprowadzono w temperaturze 120°C przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min) oraz ciągłym przedmuchu azotu. Wodę wydzielającą się jako produkt uboczny estryfikacji odbierano w nasadce azeotropowej, przy użyciu toluenu (10% m/m + objętość odbieralnika stosowanej nasadki azeotropowej) jako rozpuszczalnika azeotropowego. Postęp reakcji kontrolowano przez monitorowanie liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej w trakcie trwania syntezy. Proces prowadzono od 4 do 6 h, aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 5 mg KOH/g. Następnie toluen został oddestylowany z mieszaniny reakcyjnej, a otrzymany produkt został wykorzystany w kolejnym etapie badań. W Tab. 2 przedstawiono warianty proporcji reagentów wraz z ich ilościami oraz warunki syntezy, które były badane.

ETAP 1**ETAP 2**

Gdzie OL to:

ETAP 3

Gdzie EPOL to:



Rys. 36 Schemat reakcji otrzymywania epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfiktor wariant 1)

Tab. 2 Ilości reagentów oraz warunki stosowane w 1 etapie syntezy epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 1).

Lp.	Oznaczenie próby	Katalizator MSA (% m/m)	Czas syntezy (h)	Stosunek molowy OL : GP (mol : mol)	OL (g)	GP (g)
1.	OLGP/1	0,2	6	1,0 : 1,0	150,0	40,4
2.	OLGP/2	0,2	6	1,0 : 1,2	150,0	48,5
3.	OLGP/3	0,2	6	1,0 : 1,4	150,0	56,6
4.	OLGP/4	0,2	6	1,0 : 1,6	150,0	64,6
5.	OLGP/5	0,2	6	1,0 : 1,8	150,0	72,6
6.	OLGP/6	0,1	6	1,0 : 1,4	150,0	56,6
7.	OLGP/7	0,2	6	1,0 : 1,4	150,0	56,6
8.	OLGP/8	0,3	6	1,0 : 1,4	150,0	56,6
9.	OLGP/9	0,2	8	1,0 : 1,4	600,0	226,4
10.	OLGP/10	0,2	6	1,0 : 1,4	600,0	226,4
11.	OLGP/11	0,2	6	1,0 : 1,4	600,0	226,4
12.	OLGP/12	0,2	6	1,0 : 1,4	3x1200,0	3x452,6
13.	OLGP/13	0,2	6	1,0 : 1,4	2400,0	905,2
14.	OLGP/14	0,2	6	1,0 : 1,4	2400,0	905,2
15.	OLGP/15	0,2	6	1,0 : 1,4	4500,0	1629,4
16.	OLGP/16	0,2	6	1,0 : 1,4	4500,0	1629,4

Objaśnienia: OL – kwas oleinowy; GP – glikol propylenowy, MSA – kwas metanosulfonowy

4.6.1.2. 2 ETAP

Do mieszaniny reakcyjnej otrzymanej w pierwszym etapie syntezy dodano kwas bursztynowy oraz świeżą porcję katalizatora (MSA, 0,2% m/m), w celu otrzymania estrów kwasu bursztynowego i monooleinianu glikolu propylenowego. Schemat tej reakcji przedstawiono na Rys. 36 (Etap 2). Proces prowadzono w analogiczny sposób jak to miało miejsce w pierwszym etapie, stosując temperaturę 120°C, intensywne mieszanie (400 obr./min.) i ciągły przedmuch azotu. Wydzielającą się wodę jako produkt uboczny odbierano w nasadce azeotropowej, przy użyciu toluenu (10% m/m + objętość odbieralnika stosowanej nasadki azeotropowej) jako rozpuszczalnika azeotropowego. Postęp reakcji kontrolowano przez monitorowanie liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej w trakcie trwania syntezy. Proces prowadzono od 5 do 7 h, aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 10 mg KOH/g. Następnie toluen został oddestylowany z mieszaniny reakcyjnej, a otrzymany produkt wykorzystano w kolejnym etapie badań. W Tab. 3 przedstawiono ilości reagentów oraz warunki syntezy dla poszczególnych wariantów. Ilość kwasu bursztynowego obliczono na podstawie stosunku grup -COOH (pochodzących od kwasu bursztynowego) do grup -OH w mieszaninie poreakcyjnej z pierwszego etapu (pochodzących od monooleinianu glikolu propylenowego i nieprzereagowanego glikolu propylenowego).

Tab. 3 Ilości reagentów oraz warunki syntezy w 2 etapie syntezy epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikador wariant 1).

Lp.	Oznaczenie próby	Katalizator MSA (% m/m)	Czas syntezy (h)	Stosunek molowy gr. -COOH : gr.- OH (mol : mol)	KB (g)	Mieszana poreakcyjna z 1 etapu	
						(g)	Oznaczenie próby
1.	OLGP/9/KB/1	0,2	8	0,7 : 1,0	35,4	150,0	OLGP/9
2.	OLGP/9/KB/2	0,2	7	0,6 : 1,0	30,8	150,0	
3.	OLGP/9/KB/3	0,2	7	0,5 : 1,0	26,6	150,0	
4.	OLGP/9/KB/4	0,2	5	0,4 : 1,0	20,4	150,0	
5.	OLGP/10/KB/1	0,2	4	0,3 : 1,0	15,8	200,0	OLGP/10
6.	OLGP/10/KB/2	0,2	4	0,5 : 1,0	26,3	200,0	
7.	OLGP/10/KB/3	0,2	5	0,7 : 1,0	36,8	200,0	
8.	OLGP/10/KB/4	0,2	6	0,9 : 1,0	47,4	200,0	
9.	OLGP/11/KB	0,2	6	0,9 : 1,0	147,8	600,0	OLGP/11
10.	OLGP/12/KB/1	0,1	4	0,1 : 1,0	5,7	200,0	OLGP/12
11.	OLGP/12/KB/2	0,2	4	0,1 : 1,0	5,7	200,0	
12.	OLGP/12/KB/3	0,3	4	0,1 : 1,0	5,7	200,0	
13.	OLGP/12/KB/4	0,1	4	0,3 : 1,0	16,4	200,0	
14.	OLGP/12/KB/5	0,2	4	0,3 : 1,0	16,4	200,0	
15.	OLGP/12/KB/6	0,3	4	0,3 : 1,0	16,4	200,0	
16.	OLGP/12/KB/7	0,1	4	0,5 : 1,0	27,4	200,0	
17.	OLGP/12/KB/8	0,2	4	0,5 : 1,0	27,4	200,0	
18.	OLGP/12/KB/9	0,3	4	0,5 : 1,0	27,4	200,0	
19.	OLGP/12/KB/10	0,1	6	0,7 : 1,0	38,4	200,0	
20.	OLGP/12/KB/11	0,2	6	0,7 : 1,0	38,4	200,0	
21.	OLGP/12/KB/12	0,3	6	0,7 : 1,0	38,4	200,0	
22.	OLGP/12/KB/13	0,1	6	0,9 : 1,0	49,4	200,0	
23.	OLGP/12/KB/14	0,2	6	0,9 : 1,0	49,4	200,0	
24.	OLGP/12/KB/15	0,3	6	0,9 : 1,0	49,4	200,0	
25.	OLGP/12/KB/16	0,1	6	1,1 : 1,0	60,2	200,0	
26.	OLGP/12/KB/17	0,2	6	1,1 : 1,0	60,2	200,0	
27.	OLGP/12/KB/18	0,3	6	1,1 : 1,0	60,2	200,0	
28.	OLGP/13/KB	0,2	4	0,5 : 1,0	345,2	3100,0	OLGP/13
29.	OLGP/14/KB	0,2	4	0,5 : 1,0	345,2	3100,0	OLGP/14
30.	OLGP/15/KB	0,2	6	0,5 : 1,0	623,5	5600,0	OLGP/15
31.	OLGP/16/KB	0,2	6	0,5 : 1,0	623,5	5600,0	OLGP/16

Objaśnienia: OL – kwas oleinowy; GP – glikol propylenowy; KB – kwas bursztynowy; MSA – kwas metanosulfonowy

4.6.1.3. 3 ETAP

Otrzymaną w drugim etapie mieszaninę poreakcyjną poddano reakcji epoksydacji, której schemat przedstawiono na Rys. 36 (Etap 3). Proces ten prowadzono w reaktorze, gdzie umieszczono odważony produkt z drugiego etapu syntezy dodając 85% roztwór kwasu mrówkowego (HCOOH, 11% m/m) i całość ogrzewano do temperatury 60°C. Po osiągnięciu 50°C rozpoczęto godzinne wkraplanie 30% roztworu nadtlenku wodoru (H₂O₂, 100% m/m). Reakcję prowadzono bez użycia katalizatora, w temperaturze 60°C przez 4 h (wliczając godzinne wkraplanie nadtlenku wodoru). Po tym czasie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej i oddzielono warstwę wodną od organicznej w rozdzielaczu. Warstwę

organiczną przemywano na zmianę wodnym 0,1M roztworem Na_2HPO_4 oraz wodą destylowaną, aż do uzyskania pH 6-7. Ilość roztworu Na_2HPO_4 jak i wody destylowanej odpowiadała ilości próbki, którą oczyszczano. Wodę z oczyszczonych epoksydowanych estrów oddestylowano z zastosowaniem wyparki obrotowej, do zawartości wody poniżej 0,5% m/m. W Tab. 4 przedstawiono ilości reagentów oraz warunki syntezy dla poszczególnych wariantów.

Tab. 4 Ilości reagentów oraz warunki syntezy w 3 etapie syntezy epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfiktor wariant 1).

Lp.	Oznaczenie próby	Czas syntezy (h)	Mieszanka poreakcyjna z 2 etapu		HCOOH		H ₂ O ₂	
			(g)	Oznaczenie próby	(g)	(% m/m)	(g)	(% m/m)
1.	OLGP/9/KB/1/EP	4	112,7	OLGP/9/KB/1	12,4	11	116,0	103
2.	OLGP/9/KB/2/EP	4	111,2	OLGP/9/KB/2	12,2	11	114,6	103
3.	OLGP/9/KB/3/EP	4	106,5	OLGP/9/KB/3	11,7	11	109,7	103
4.	OLGP/9/KB/4/EP	4	113,0	OLGP/9/KB/4	12,4	11	116,3	103
5.	OLGP/10/KB/1/EP	4	188,0	OLGP/10/KB/1	20,7	11	193,6	103
6.	OLGP/10/KB/2/EP	4	204,1	OLGP/10/KB/2	22,5	11	210,2	103
7.	OLGP/10/KB/3/EP	4	203,3	OLGP/10/KB/3	22,4	11	209,4	103
8.	OLGP/10/KB/4/EP	4	257,9	OLGP/10/KB/4	28,4	11	265,6	103
9.	OLGP/11/KB/EP	4	634,4	OLGP/11/KB	69,8	11	697,8	103
10.	OLGP/12/KB/1/EP	4	182,0	OLGP/12/KB/1	20,0	11	187,5	103
11.	OLGP/12/KB/2/EP	4	172,0	OLGP/12/KB/2	18,9	11	177,2	103
12.	OLGP/12/KB/3/EP	4	180,8	OLGP/12/KB/3	19,9	11	186,2	103
13.	OLGP/12/KB/4/EP	4	197,2	OLGP/12/KB/4	21,7	11	203,1	103
14.	OLGP/12/KB/5/EP	4	194,8	OLGP/12/KB/5	21,4	11	200,6	103
15.	OLGP/12/KB/6/EP	4	189,9	OLGP/12/KB/6	20,9	11	195,6	103
16.	OLGP/12/KB/7/EP	4	206,6	OLGP/12/KB/7	22,7	11	212,8	103
17.	OLGP/12/KB/8/EP	4	207,6	OLGP/12/KB/8	22,8	11	213,8	103
18.	OLGP/12/KB/9/EP	4	205,4	OLGP/12/KB/9	22,6	11	211,6	103
19.	OLGP/12/KB/10/EP	4	196,0	OLGP/12/KB/10	21,6	11	201,9	103
20.	OLGP/12/KB/11/EP	4	198,0	OLGP/12/KB/11	21,8	11	203,9	103
21.	OLGP/12/KB/12/EP	4	198,7	OLGP/12/KB/12	21,9	11	204,7	103
22.	OLGP/12/KB/13/EP	4	203,0	OLGP/12/KB/13	22,3	11	209,1	103
23.	OLGP/12/KB/14/EP	4	212,0	OLGP/12/KB/14	23,3	11	218,4	103
24.	OLGP/12/KB/15/EP	4	203,1	OLGP/12/KB/15	22,3	11	209,2	103
25.	OLGP/12/KB/16/EP	4	215,6	OLGP/12/KB/16	23,7	11	222,1	103
26.	OLGP/12/KB/17/EP	4	201,5	OLGP/12/KB/17	22,2	11	207,5	103
27.	OLGP/12/KB/18/EP	4	212,0	OLGP/12/KB/18	23,3	11	218,4	103
28.	OLGP/13/KB/EP/1	1-6	300,0	OLGP/13/KB	33,0	11	300,0	100
29.	OLGP/13/KB/EP/2	1-6	300,0		33,0	11	240,0	80
30.	OLGP/13/KB/EP/3	1-6	300,0		33,0	11	180,0	60
31.	OLGP/13/KB/EP/4	1-6	300,0		27,0	9	300,0	100
32.	OLGP/13/KB/EP/5	1-6	300,0		27,0	9	240,0	80
33.	OLGP/13/KB/EP/6	1-6	300,0		27,0	9	180,0	60
34.	OLGP/13/KB/EP/7	1-6	300,0		21,0	7	300,0	100
35.	OLGP/13/KB/EP/8	1-6	300,0		21,0	7	240,0	80
36.	OLGP/13/KB/EP/9	1-6	300,0		21,0	7	180,0	60
37.	OLGP/14/KB/EP	4	3300,0	OLGP/14/KB	363,0	11	3300,0	100
38.	OLGP/15/KB/EP	4/6/8	6000,0	OLGP/15/KB	660,0	11	6000,0	100
39.	OLGP/16/KB/EP	4	2x3000,0	OLGP/16/KB	2x330,0	11	2x3000,0	100

Objaśnienia: OL – kwas oleinowy; GP – glikol propylenowy; KB – kwas bursztynowy; EP – epoksydowany, HCOOH – kwas mrówkowy, H₂O₂ – nadtlenek wodoru

4.6.2. Otrzymywanie bioplastyfikatora wariant 2 (estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego)

Celem przeprowadzonych badań było uzyskanie mieszaniny estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego, przeznaczonych do badań aplikacyjnych z PVC. W przeciwieństwie do syntezy estrów z podpunktu 4.6.1, synteza tych estrów składa się tylko z dwóch etapów. W tym przypadku nie przeprowadzono reakcji epoksydacji (brak wiązania nienasyconego w strukturze estrów).

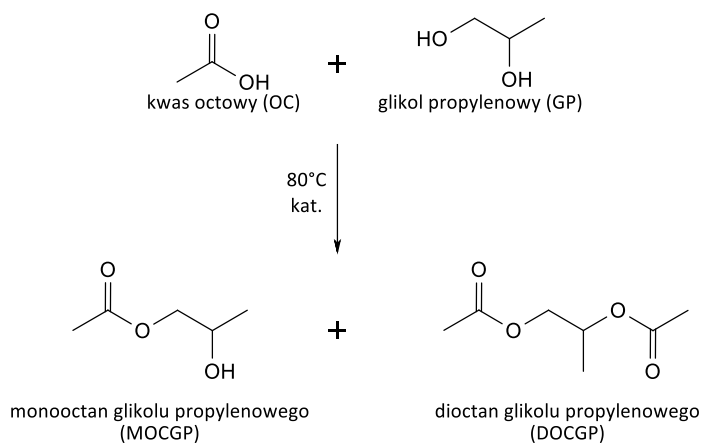
W pierwszym etapie przeprowadzono estryfikację glikolu propylenowego z kwasem octowym w obecności kwasu metanosulfonowego jako katalizatora. Proces ten był prowadzony w taki sposób (poprzez odpowiedni dobór stosunku molowego reagentów), aby jako główny produkt uzyskać monoocetan glikolu propylenowego. Reakcja ta nie jest selektywna, dlatego oprócz oczekiwanych monoestrów, powstawały także diestry glikolu propylenowego i kwasu octowego. Projektując strukturę tego bioplastyfikatora oraz planując proces jego syntezy również zakładano ich obecność w mieszaninie poreakcyjnej analogicznie jak w przypadku pierwszego wariantu bioplastyfikatora. Z uwagi na obecność ugrupowania estrowego i mały rozmiar cząsteczek powinny one stanowić cenny składnik finalnej kompozycji. W drugim etapie syntezy do uzyskanej w pierwszym etapie mieszaniny estrów dodano kwas bursztynowy oraz katalizator, aby otrzymać estry kwasu bursztynowego i monoocetanu glikolu propylenowego. Zarówno po pierwszym, jak i drugim etapie syntezy pobrano próbkę bioplastyfikatora i zweryfikowano jego skuteczność i efektywność w uplastycznianiu PVC.

4.6.2.1. 1 ETAP

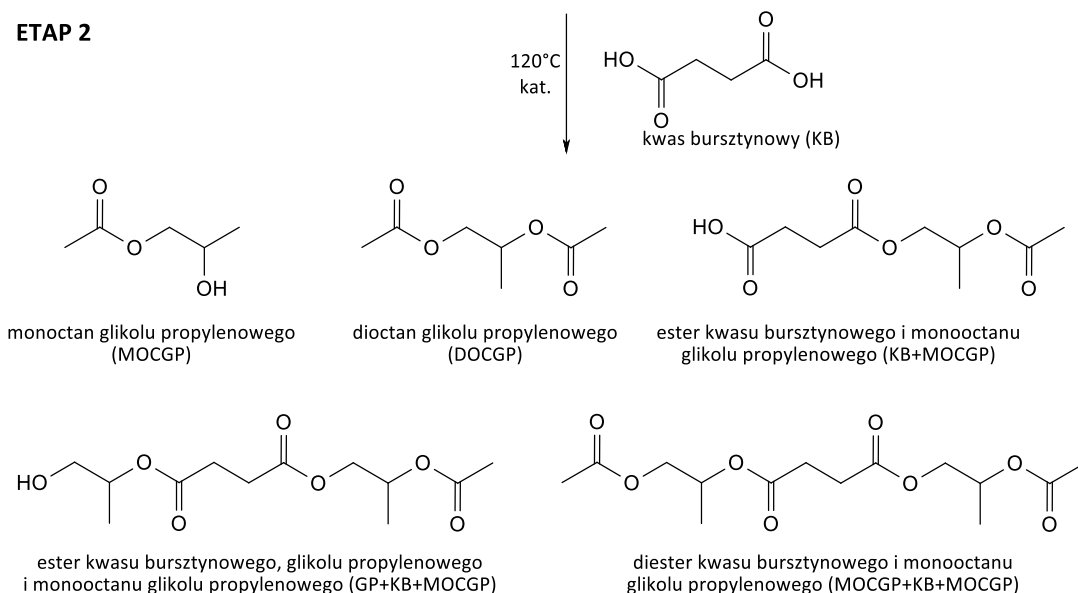
Glikol propylenowy poddano reakcji estryfikacji z kwasem octowym z wykorzystaniem kwasu metanosulfonowego (MSA, 0,2% m/m) jako katalizatora, której schemat przedstawiono na Rys. 37 (Etap 1). W procesie tym 25% m/m ilości kwasu octowego wprowadzono od razu do reaktora, natomiast pozostałą ilość (75% m/m) wkroplono w ciągu 6 h, stosując temperaturę 80°C, intensywne mieszanie (400 obr./min.) i ciągły przedmuch azotu. Wodę wydzielającą się jako produkt uboczny odbierano w nasadce azeotropowej, przy użyciu cykloheksanu (10% m/m + objętość odbieralnika stosowanej nasadki azeotropowej) jako rozpuszczalnika azeotropowego. Postęp reakcji kontrolowano poprzez monitorowanie liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej w trakcie trwania syntezy. Proces prowadzono, aż do

uzyskania liczby kwasowej poniżej 5 mg KOH/g, lecz nie dłużej niż przez 24 h. Następnie cykloheksan został oddestylowany z mieszaniny reakcyjnej, a otrzymany produkt został wykorzystany w kolejnym etapie badań. Część otrzymanego produktu z próby OCGP/3/KB wykorzystano do uplastycznienia PVC, natomiast pozostałą część poddano dodatkowo oczyszczaniu. W tym celu mieszaninę poreakcyjną umieszczono w rozdzielaczu dodano toluenu (15% m/m) i oczyszczano przez przemywanie nasyconym roztworem NaHCO₃ (3% m/m) i wodą destylowaną (6% m/m). Z oczyszczonej warstwy organicznej z zastosowaniem wyparki obrotowej pod obniżonym ciśnieniem oddestylowano rozpuszczalnik oraz wodę. W Tab. 5 przedstawiono warianty proporcji reagentów wraz z ich ilościami oraz badane parametry syntezy.

ETAP 1



ETAP 2



Rys. 37 Schemat reakcji otrzymywania estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (bioplastyfiktor wariant 2)

Tab. 5 Ilości reagentów oraz warunki syntezy w 1 etapie syntezy estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikatory wariant 2).

Lp.	Oznaczenie próby	Katalizator MSA (% m/m)	Czas syntezy (h)	Stosunek molowy OC : GP (mol : mol)	OC (g) (30,0 +90,7 wkroplone w 6 h)	GP (g)
1.	OCGP/1	0,2	24	1,0 : 0,9	120,7 (30,0 +90,7 wkroplone w 6 h)	137,0
2.	OCGP/2	0,2	24	1,0 : 1,0	120,7 (30,0 +90,7 wkroplone w 6 h)	152,2
3.	OCGP/3	0,2	24	1,0 : 1,1	120,7 (30,0 +90,7 wkroplone w 6 h)	167,4
4.	OCGP/3/O*					

Objaśnienia: OC – kwas octowy; GP – glikol propylenowy, MSA – kwas metanosulfonowy

*Oznaczenie próby, która dodatkowo została oczyszczona.

4.6.2.2. 2 ETAP

Do mieszaniny reakcyjnej otrzymanej w pierwszym etapie syntezy dodano kwas bursztynowy oraz świeżą porcję katalizatora (MSA, 0,2% m/m), w celu otrzymania estrów kwasu bursztynowego i monoocyanu glikolu propylenowego. Schemat tej reakcji przedstawiono na Rys. 37 (Etap 2). Proces prowadzono w taki sam sposób jak to opisano w podpunkcie 4.6.1 (Etap 2), stosując temperaturę 120°C, intensywne mieszanie (400 obr./min.) i ciągły przedmuch azotu. Wodę wydzielającą się jako produkt uboczny estryfikacji odbierano w nasadce azeotropowej, przy użyciu toluenu (10% m/m + objętość odbieralnika stosowanej nasadki azeotropowej) jako rozpuszczalnika azeotropowego. Postęp reakcji kontrolowano przez monitorowanie liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej w trakcie trwania syntezy. Proces prowadzono 4 h. Następnie toluen został oddestylowany z mieszaniny reakcyjnej. W Tab. 6 przedstawiono ilości reagentów oraz warunki syntezy dla poszczególnych wariantów. Ilość kwasu bursztynowego obliczono na podstawie stosunku grup -COOH (pochodzących od kwasu bursztynowego) do grup -OH w mieszaninie poreakcyjnej z pierwszego etapu (pochodzących od monoocyanu glikolu propylenowego i nieprzereagowanego glikolu propylenowego). Część otrzymanego produktu z próby OCGP/1/KB i OCGP/2/KB wykorzystano do uplastycznienia PVC, natomiast pozostałą część poddano dodatkowo oczyszczaniu. W tym celu mieszaninę poreakcyjną rozpuszczono w toluenie (15% m/m) i oczyszczano poprzez przemywanie nasyconym roztworem NaHCO₃ (3% m/m), a następnie wodą destylowaną (6% m/m). Z oczyszczonej warstwy organicznej z zastosowaniem wyparki obrotowej pod obniżonym ciśnieniem oddestylowano rozpuszczalnik oraz wodę.

Tab. 6 Ilości reagentów oraz warunki syntezy w 2 etapie syntezy estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 2).

Lp.	Oznaczenie próby	Katalizator MSA (% m/m)	Czas syntezy (h)	Stosunek molowy gr. COOH : gr. -OH (mol : mol)	KB (g)	Mieszanka p reakcyjna z 1 etapu	
						(g)	Oznaczenie próby
1.	OCGP/1/KB	0,2	4	1,0 : 1,0	54,5	135,0	OCGP/1
2.	OCGP/1/KB/O*						
3.	OCGP/2/KB	0,2	4	0,7 : 1,0	39,0	168,0	OCGP/2
4.	OCGP/2/KB/O*						
5.	OCGP/3/O/KB	0,2	4	0,6 : 1,0	28,9	108,4	OCGP/3/O

Objaśnienia: OC – kwas octowy; GP – glikol propylenowy, KB – kwas bursztynowy; O – oczyszczony; MSA – kwas metanosulfonowy

*Oznaczenie prób, które dodatkowo zostały oczyszczone.

4.7. Przygotowanie kompozytów PVC

W mieszalniku periodycznym (HAAKE™ PolyLab™ QC, Thermo Fisher Scientific), przygotowano serię próbek na bazie PVC, różniących się rodzajem i ilością użytego plastyfikatora. Receptura przygotowania dry-blendów PVC opierała się na użyciu 100 phr PVC, 40, 50 lub 60 phr plastyfikatora, 4,5 phr stabilizatora Ca/Zn, 10 phr napełniacza CaCO₃ (tzw. kreda). Całkowite wypełnienie komory mieszalnika wynosiło za każdym razem 50 g, a ilość poszczególnych składników mieszanki przedstawiono w Tab. 7.

Tab. 7 Ilość poszczególnych składników mieszanek dry-blend.

Rodzaj mieszanki	PVC		Plastyfikator		Stabilizator		Napełniacz	
	phr	g	phr	g	phr	g	phr	g
Dry-blend 1	100	32,40	40	12,96	4,5	1,46	10	3,24
Dry-blend 2	100	30,40	50	15,20	4,5	1,37	10	3,04
Dry-blend 3	100	28,70	60	17,22	4,5	1,29	10	2,87

4.7.1. Przygotowanie mieszanek dry-blend

Mieszanki dry-blend wytwarzano mieszając PVC z plastyfikatorem i stabilizatorem termicznym w mieszalniku periodycznym (HAAKE™ PolyLab™ QC, Thermo Fisher Scientific) przy 36 obr./min i temperaturze 85°C, po osiągnięciu temperatury 100°C dodano napełniacz. Następnie mieszanie kontynuowano do osiągnięcia temperatury 120°C.

4.7.2. Żelowanie mieszanek dry-blend

Żelowane PVC przygotowano poprzez mieszanie otrzymanych kompozycji dry-blend w mieszalniku periodycznym przez czas i temperaturę określone w Tab. 8. Początkowo była to temperatura 180°C i czas 10 minut, którą w trakcie badań zoptymalizowano do 170°C i czasu 7,5 minuty.

4.7.3. Prasowanie żelowanego PVC

Próbki żelowanego PVC umieszczono w prasie (prasa hydrauliczna, typ LP-S-50, Labtech Engineering Co.) i formowano w temperaturze 186°C przez 4 minuty pod ciśnieniem 50 barów i przez 3 minuty pod ciśnieniem 150 barów, a następnie chłodzono przez 2 minuty pod ciśnieniem 50 barów. Otrzymano w ten sposób uplastyczniony kompozyt PVC o wymiarach 100x100x1 mm, z którego wycięto kształtki do poszczególnych badań. Oznaczono ich następujące właściwości: twardość, gęstość, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach.

Porównawczo oprócz kompozytów PVC z zsyntetyzowanymi bioplastyfikatorami, przygotowano także kompozyty PVC z udziałem plastyfikatorów dostępnych handlowo tj. DINP, DEHP i DEHT. Zestawienie składu oraz warunków przetwórstwa przygotowanych kompozytów PVC przedstawiono w Tab. 8.

Tab. 8 Zestawienie składu i warunków żelowania badanych kompozytów PVC.

Lp.	Nazwa kompozytu PVC	Nazwa zastosowanego plastyfikatora	Ilość plastyfikatora (phr)	Temperatura żelowania (°C)	Czas żelowania (min)
1.	PVC/DINP	DINP	50	180	10,0
2.	PVC/DEHP	DEHP	50	180	10,0
3.	PVC/DEHT	DEHT	50	180	10,0
4.	PVC/1	OLGP/9	50	180	10,0
5.	PVC/2	OLGP/9/KB/1	50	180	10,0
6.	PVC/3	OLGP/9/KB/2	50	180	10,0
7.	PVC/4	OLGP/9/KB/3	50	180	10,0
8.	PVC/5	OLGP/9/KB/4	50	180	10,0
9.	PVC/6	OLGP/9/KB/1/EP	50	180	10,0
10.	PVC/7	OLGP/9/KB/2/EP	50	180	10,0
11.	PVC/8	OLGP/9/KB/3/EP	50	180	10,0
12.	PVC/9	OLGP/9/KB/4/EP	50	180	10,0
13.	PVC/10	OCGP/1	50	180	10,0
14.	PVC/11	OCGP/2	50	180	10,0
15.	PVC/12	OCGP/3	50	180	10,0
16.	PVC/13	OCGP/3/O	50	180	10,0
17.	PVC/14	OCGP/1/KB	50	180	10,0
18.	PVC/15	OCGP/1/KB/O	50	180	10,0
19.	PVC/16	OCGP/2/KB	50	180	10,0
20.	PVC/17	OCGP/2/KB/O	50	180	10,0
21.	PVC/18	OCGP/3/O/KB	50	180	10,0
22.	PVC/19.A	OLGP/10/KB/1/EP	40	180	10,0
23.	PVC/19.B		50	180	10,0
24.	PVC/19.C		60	180	10,0
25.	PVC/20.A	OLGP/10/KB/2/EP	40	180	10,0
26.	PVC/20.B		50	180	10,0
27.	PVC/20.C		60	180	10,0
28.	PVC/21.A	OLGP/10/KB/3/EP	40	180	10,0
29.	PVC/21.B		50	180	10,0
30.	PVC/21.C		60	180	10,0

31.	PVC/22.A	OLGP/10/KB/4/EP	40	180	10,0
32.	PVC/22.B		50	180	10,0
33.	PVC/22.C		60	180	10,0
34.	PVC/23.A	DINP	40	180	10,0
35.	PVC/23.B		50	180	10,0
36.	PVC/23.C		60	180	10,0
37.	PVC/24.A	DEHP	40	180	10,0
38.	PVC/24.B		50	180	10,0
39.	PVC/24.C		60	180	10,0
40.	PVC/25	OLGP/11/KB/EP	40	170	10,0
41.	PVC/25.P	DEHP	40	170	10,0
42.	PVC/26	OLGP/11/KB/EP	40	170	7,5
43.	PVC/26.P	DEHP	40	170	7,5
44.	PVC/27	OLGP/11/KB/EP	40	180	10,0
45.	PVC/27.P	DEHP	40	180	10,0
46.	PVC/28	OLGP/11/KB/EP	40	180	2,5
47.	PVC/28.P	DEHP	40	180	2,5
48.	PVC/29	OLGP/11/KB/EP	40	190	10,0
49.	PVC/29.P	DEHP	40	190	10,0
50.	PVC/30	OLGP/11/KB/EP	40	190	2,0
51.	PVC/30.P	DEHP	40	190	2,0
52.	PVC/31	OLGP/11/KB/EP	40	200	10,0
53.	PVC/31.P	DEHP	40	200	10,0
54.	PVC/32	OLGP/11/KB/EP	40	200	1,5
55.	PVC/32.P	DEHP	40	200	1,5
56.	PVC/33	OLGP/12/KB/1/EP	40	170	7,5
57.	PVC/34	OLGP/12/KB/2/EP	40	170	7,5
58.	PVC/35	OLGP/12/KB/3/EP	40	170	7,5
59.	PVC/36	OLGP/12/KB/4/EP	40	170	7,5
60.	PVC/37	OLGP/12/KB/5/EP	40	170	7,5
61.	PVC/38	OLGP/12/KB/6/EP	40	170	7,5
62.	PVC/39	OLGP/12/KB/7/EP	40	170	7,5
63.	PVC/40	OLGP/12/KB/8/EP	40	170	7,5
64.	PVC/41	OLGP/12/KB/9/EP	40	170	7,5
65.	PVC/42	OLGP/12/KB/10/EP	40	170	7,5
66.	PVC/43	OLGP/12/KB/11/EP	40	170	7,5
67.	PVC/44	OLGP/12/KB/12/EP	40	170	7,5
68.	PVC/45	OLGP/12/KB/13/EP	40	170	7,5
69.	PVC/46	OLGP/12/KB/14/EP	40	170	7,5
70.	PVC/47	OLGP/12/KB/15/EP	40	170	7,5
71.	PVC/48	OLGP/12/KB/16/EP	40	170	7,5
72.	PVC/49	OLGP/12/KB/17/EP	40	170	7,5
73.	PVC/50	OLGP/12/KB/18/EP	40	170	7,5
74.	PVC/51	OLGP/13/KB/EP/1	40	170	7,5
75.	PVC/52	OLGP/13/KB/EP/2	40	170	7,5
76.	PVC/53	OLGP/13/KB/EP/3	40	170	7,5
77.	PVC/54	OLGP/13/KB/EP/4	40	170	7,5
78.	PVC/55	OLGP/13/KB/EP/5	40	170	7,5
79.	PVC/56	OLGP/13/KB/EP/6	40	170	7,5
80.	PVC/57	OLGP/13/KB/EP/7	40	170	7,5
81.	PVC/58	OLGP/13/KB/EP/8	40	170	7,5
82.	PVC/59	OLGP/13/KB/EP/9	40	170	7,5
83.	PVC/60	OLGP/14/KB/EP	40	170	7,5
84.	PVC/61	OLGP/15/KB/EP/4h	40	170	7,5
85.	PVC/62	OLGP/15/KB/EP/6h	40	170	7,5
86.	PVC/63	OLGP/15/KB/EP/8h	40	170	7,5
87.	PVC/64	OLGP/16/KB/EP	40	170	7,5

5. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

5.1. Wstępne próby otrzymywania bioplastyfikatora wariant 1

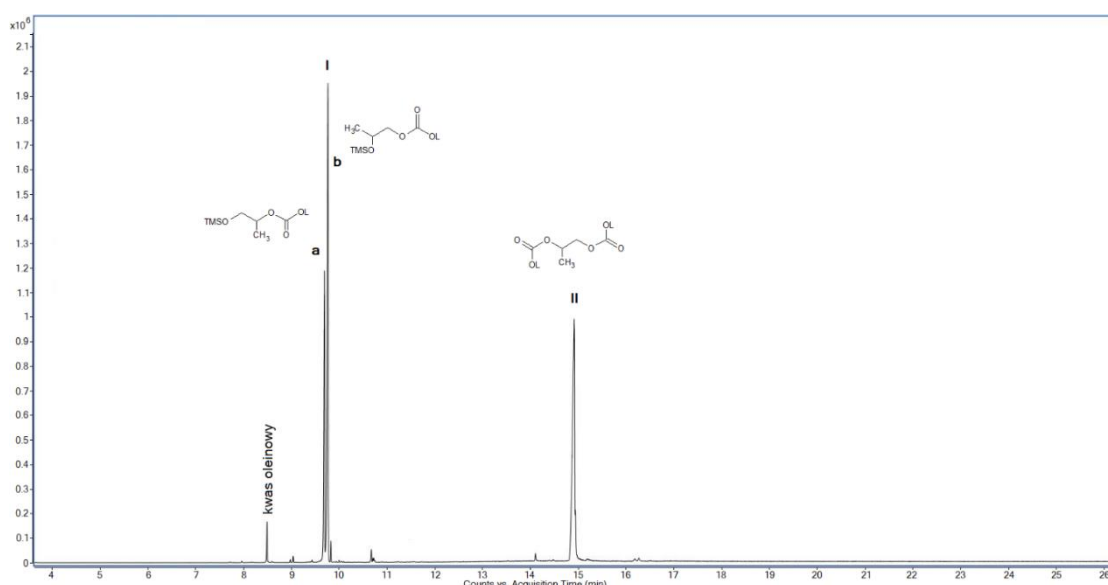
5.1.1. ETAP 1 – dobór stosunku molowego reagentów oraz ilości katalizatora

We wstępnych pracach nad estryfikacją glikolu propylenowego kwasem oleinowym badania prowadzono pod kątem uzyskania możliwie jak największej zawartości monooleinianu glikolu propylenowego (MOLGP) w produktach syntezy. Badano wpływ proporcji reagentów na skład mieszaniny reakcyjnej. Temperatura reakcji (120°C), czas reakcji (6 h), rodzaj rozpuszczalnika azeotropowego (toluen), rodzaj oraz początkowa ilość katalizatora (MSA, 0,2% m/m) zostały dobrane na podstawie patentu PL 238 581 B1 [179] oraz w oparciu o wcześniej wykonane badania w tym zakresie w Grupie Badawczej Biogospodarka w Łukasiewicz – ICSO "Blachownia". W badaniach nad otrzymywaniem bioplastyfikatorów zastosowano katalizator homogeniczny, jakim był kwas metanosulfonowy (MSA), który zostały usunięty z mieszaniny reakcyjnej w trzecim etapie syntezy w wyniku przemywania wodnym roztworem NaHPO₄ i wodą.

Temperaturę reakcji estryfikacji wyznaczył nam rozpuszczalnik azeotropowy, w tym przypadku zastosowano toluen o temperaturze wrzenia 110,6°C. Celem stosowania tego rozpuszczalnika jest usuwanie z mieszaniny reakcyjnej wody tworzącej się jako produkt uboczny estryfikacji. Pozwala to na przesunięcie równowagi reakcji estryfikacji w kierunku tworzenia się estrów. Syntezę prowadzono w temperaturze 120°C, ponieważ dopiero przy tej temperaturze zaobserwowano skraplanie się mieszaniny azeotropowej. Dalsze zwiększanie temperatury było bezpodstawne, ponieważ większa temperatura generuje większe nakłady energetyczne, a co za tym idzie zwiększają się koszty produkcji. Dlatego taką temperaturę zastosowano dla każdej przeprowadzonej reakcji estryfikacji, gdzie jako rozpuszczalnika azeotropowego użyto toluenu.

W celu uzyskania MOLGP w pierwszej kolejności przeprowadzono reakcję estryfikacji kwasu oleinowego (OL) i glikolu propylenowego (GP) dla pięciu różnych stosunków molowych. Zbadano następujące stosunki molowe OL : GP tj. 1,0 : 1,0; 1,0 : 1,2; 1,0 : 1,4; 1,0 : 1,6; i 1,0 : 1,8. Postęp reakcji monitorowano poprzez oznaczenie liczby kwasowej, która po zakończonej syntezie powinna wynosić poniżej 5 mg KOH/g.

Skład mieszaniny reakcyjnej po pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 zbadano z zastosowaniem chromatografii gazowej GC/MS i GC/FID. Na Rys. 38 przedstawiono chromatogram GC/MS produktu po pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/3). Natomiast szczegółową fragmentację poszczególnych składników z chromatogramu GC/MS przedstawiono w załączniku – Analiza chromatogramów GC/MS na Rys. Z-1. Widma te potwierdziły obecność substratów tj. glikolu propylenowego i kwasu oleinowego oraz dwóch związków tj. MOLGP (dwa izomery – związek Ia i Ib) oraz dioleinianu glikolu propylenowego (DOLGP – związek II). Z kolei w Tab. 9 zamieszczono zawartość poszczególnych składników analizowanych mieszanin reakcyjnych po 4 i 6 h syntezy, którą wyznaczono z zastosowaniem metody GC/FID. Dodatkowo w tabeli tej zamieszczono wartości liczb kwasowych dla poszczególnych analizowanych mieszanin reakcyjnych.

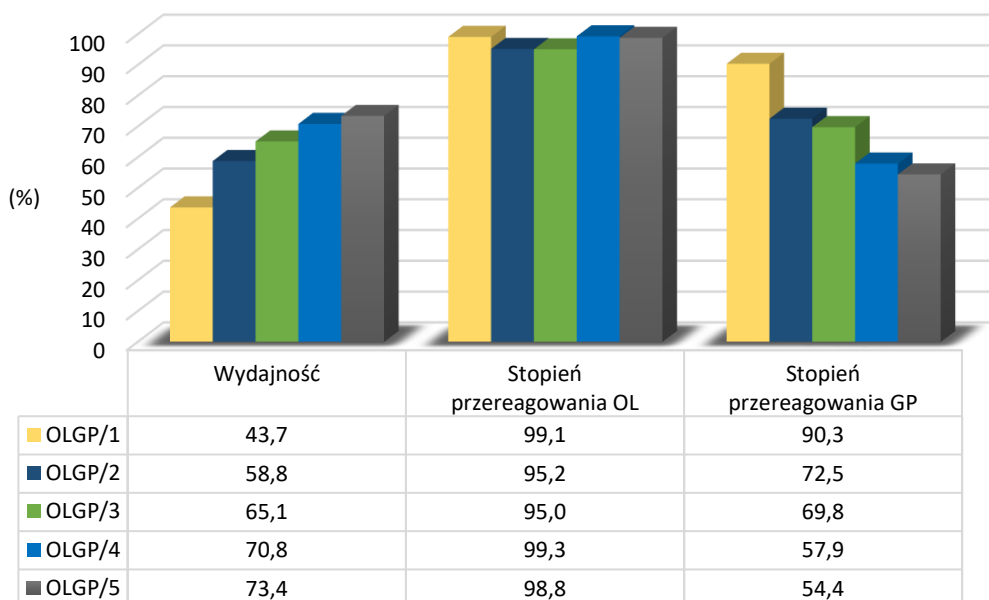


Rys. 38 Chromatogram GC/MS produktu po pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/3) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: kwas oleinowy (substrat), I – monoolein glikolu propylenowego (MOLGP), II – dioleinian glikolu propylenowego (DOLGP).

Tab. 9 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1 oznaczony metodą GC/FID – dobór stosunku molowego reagentów OL : GP.

Oznaczenie próby	OLGP/1		OLGP/2		OLGP/3		OLGP/4		OLGP/5	
Stosunek molowy OL : GP (mol : mol)	1,0 : 1,0		1,0 : 1,2		1,0 : 1,4		1,0 : 1,6		1,0 : 1,8	
Ilość katalizatora MSA (% m/m)	0,2		0,2		0,2		0,2		0,2	
Czas syntezy (h)	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	1,7	1,1	1,9	1,1	2,4	1,0	6,2	1,6	7,1	1,7
GP (% m/m)	4,3	2,4	7,9	7,5	10,8	9,2	14,6	14,0	17,6	16,5
OL (% m/m)	1,1	0,8	1,4	3,7	1,1	3,6	2,3	0,5	2,5	0,8
MOLGP (% m/m)	49,0	42,9	55,5	54,0	58,5	56,9	60,1	59,2	60,5	59,7
DOLGP (% m/m)	42,7	50,4	32,7	30,9	27,4	25,3	20,2	21,6	16,7	18,3
Inne (% m/m)	3,1	3,6	2,6	3,9	2,3	4,9	2,8	4,7	2,7	4,7

Na podstawie danych z Tab. 9 obliczono wydajność reakcji pierwszego etapu syntezy oraz stopień przereagowania substratów, czyli OL i GP po 6 h syntezy. Dla poszczególnych badanych wariantów różniących się stosunkiem molowym reagentów otrzymane wyniki wydajności jak i stopnia przereagowania przedstawiono w formie wykresu (Rys. 39). Z zebranych danych wynika, że wraz ze wzrostem nadmiaru GP, wzrasta wydajność, którą obliczono względem głównego pożądanego produktu, tj. MOLGP. Największą wydajność wynoszącą 73,4% uzyskano dla stosunku molowego 1,0 : 1,8, natomiast najmniejszą dla stosunku 1,0 : 1,0, wynoszącą 43,7%. Ilość nieprzereagowanego GP w mieszaninie reakcyjnej wzrasta wraz ze wzrostem nadmiaru GP użytego do reakcji. Dla stosunku molowego 1,0 : 1,0 2,4% m/m nieprzereagowanego GP pozostaje w mieszaninie poreakcyjnej, natomiast dla 1,0 : 1,8 pozostaje go aż 16,5% m/m. Ilość nieprzereagowanego GP przekłada się na jego spadek stopnia przereagowania, który dla stosunku molowego 1,0 : 1,0 wynosi 90,3%, a dla 1,0 : 1,8 tylko 54,4%. OL dla każdego z badanych wariantów praktycznie w całości uległ przereagowaniu, dla stosunku molowego 1,0 : 1,0; 1,0 : 1,6 i 1,0 : 1,8 stopień przereagowania wyniósł ok. 99%, natomiast nieznacznie mniejszy stopień przereagowania uzyskano dla stosunku molowego 1,0 : 1,2 i 1,0 : 1,4, który wyniósł ok. 95%. Potwierdza to również wartość liczby kwasowej, która dla każdego z badanych wariantów po 6 h syntezy była bardzo niska i wynosiła poniżej 2 mg KOH/g.



Rys. 39 Wykres przedstawiający wydajność, a także stopień przereagowania kwasu oleinowego oraz glikolu propylenowego dla badanych wariantów stosunków molowych substratów w pierwszym etapie po 6 h syntezy – próby OLGP/1-5.

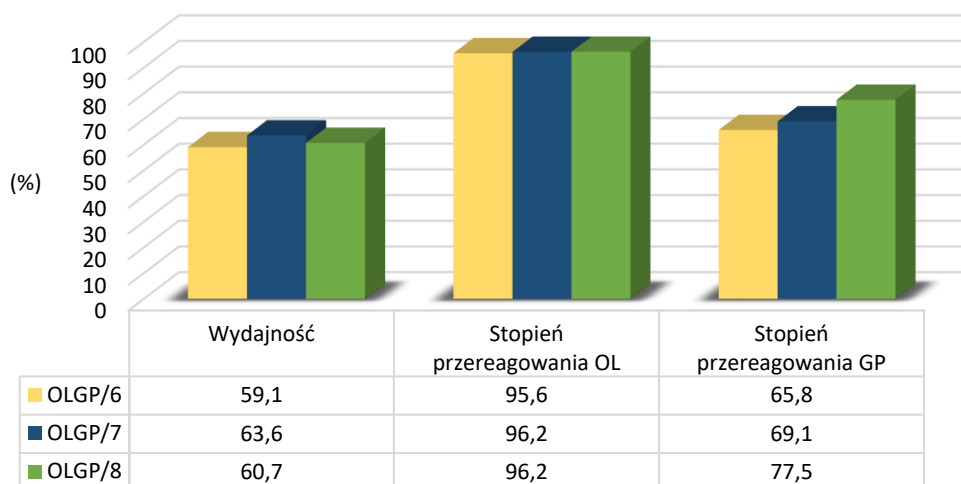
Z danych zestawionych w Tab. 9 wynika, że najwyższą zawartość pożądanego MOLGP ok. 60% m/m uzyskano dla próby OLGP/4 (1,0 : 1,6) i OLGP/5 (1,0 : 1,8) już po 4 h syntezy. Dla wymienionych wariantów po 6 h syntezy uzyskano także najmniejsze ilości DOLGP wynoszące odpowiednio 21,6% m/m i 18,3% m/m. Dla próby OLGP/3 (1,0 : 1,4) po 6 h syntezy uzyskano 56,7% m/m MOLGP i 25,3% m/m DOLGP, a wydajność tej reakcji wyniosła 65,1%. Dla próby OLGP/2 (1,0 : 1,2) uzyskano odpowiednio 54,0 i 30,9% m/m MOLGP i DOLGP, a wydajność dla tego wariantu wyniosła 58,8%. Dla próby OLGP/1 (1,0 : 1,0) uzyskano większą ilość w produkcie końcowym DOLGP niż MOLGP, odpowiednio 50,4 i 42,9% m/m. Dla każdego z badanych wariantów zaobserwowano spadek zawartości MOLGP o kilka procent w produkcie końcowym względem ilości otrzymanych po 4 h syntezy.

Analizując powyższe wyniki, próba OLGP/4 i OLGP/5 osiągnęły największą wydajność – ponad 70% i zarazem największe ilości pożądanego produktu, a także znaczną obecność nieprzereagowanego GP w tych próbach. Natomiast próba OLGP/1 cechowała się niską zawartością nieprzereagowanego GP, a także niską wydajnością (43,7%). Z kolei próba OLGP/3 osiągnęła wydajność na poziomie 65,1%, co stanowiło wartość o ponad 6% lepszą w porównaniu do próby OLGP/2, przy stopniu przereagowania GP wynoszącym 69,8%. Dlatego jako najbardziej optymalny wybrano wariant, w którym zastosowano stosunek molowy OL : GP wynoszący 1,0 : 1,4.

W kolejnym etapie dla wybranego wariantu stosunku molowego (1,0 : 1,4) dobrano odpowiednią ilość katalizatora oraz czas reakcji. W tym celu wykonano trzy próby dla trzech stężeń katalizatora MSA tj. ponownie użyto 0,2% m/m katalizatora (próba OLGP/7), a także zastosowano mniejszą i większą ilość katalizatora, odpowiednio 0,1% m/m (próba OLGP/6) i 0,3% m/m (próba OLGP/8). Zawartość poszczególnych składników otrzymanych mieszanin reakcyjnych oznaczono z zastosowaniem metody GC/FID i przedstawiono w Tab. 10. W tabeli tej porównano zawartości poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej po 4 i 6 h syntezy, a także przedstawiono odpowiadające im wartości liczb kwasowych. Na podstawie tych danych wyliczono wydajność reakcji oraz stopień przereagowania substratów, czyli OL i GP po 6 h syntezy, a wyniki przedstawiono w formie wykresu na Rys. 40.

Tab. 10 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1 oznaczony metodą GC/FID – dobór ilości katalizatora dla stosunku molowego OL : GP 1,0 : 1,4 (OLGP/6-8) oraz weryfikacja optymalnych warunków w powiększonej skali (OLGP/9).

Oznaczenie próby	OLGP/6		OLGP/7		OLGP/8		OLGP/9		
Stosunek molowy OL : GP (mol : mol)	1,0 : 1,4		1,0 : 1,4		1,0 : 1,4		1,0 : 1,4		
Ilość katalizatora MSA (% m/m)	0,1		0,2		0,3		0,2		
Czas syntezy (h)	4	6	4	6	4	6	4	6	8
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	13,8	4,9	3,2	2,1	1,2	0,8	7,3	2,7	1,7
GP (% m/m)	10,4	10,2	10,1	9,2	9,6	6,7	11,1	12,4	9,8
OL (% m/m)	5,6	3,1	0,9	2,7	2,8	2,7	7,5	1,8	2,0
MOLGP (% m/m)	49,7	50,6	60,5	54,5	54,7	52,0	47,1	54,7	53,0
DOLGP (% m/m)	16,7	30,2	22,7	28,0	26,8	30,5	17,0	28,5	30,6
Inne (% m/m)	17,7	5,9	5,7	5,6	6,2	8,2	17,4	2,7	4,5



Rys. 40 Wykres przedstawiający wydajność, a także stopień przereagowania OL oraz GP dla stosunku molowego OL : GP 1,0 : 1,4 po 6 h syntezy przy zastosowaniu trzech stężeń katalizatora.

Badając zmianę ilości dodawanego katalizatora MSA dla stosunku molowego OL : GP 1,0 : 1,4, dla próby OLGP/7, gdzie zastosowano go ponownie 0,2% m/m (powtórzona próba OLGP/3) i dla tej próby otrzymano wydajność na poziomie 63,6%. Stanowi to nieco niższą wartość niż dla analogicznej próby OLGP/3 (65,1%) przeprowadzonej w pierwszej serii syntez. Natomiast najwyższą spośród badanych, gdyż dla próby OLGP/6, gdzie zastosowano 0,1% m/m MSA otrzymano wydajność 59,1%, a dla próby OLGP/8, gdzie zastosowano 0,3% m/m MSA otrzymano wydajność 60,7%. Dla wspomnianych prób, stopień przereagowania OL po 6 h syntezy nie różnił się znacząco i wynosił około 95%. Natomiast zaobserwowano różnice w stopniu przereagowania GP, który wzrastał wraz z ilością dodanego katalizatora. Uzyskano następujące wartości stopnia przereagowania GP 65,8%, 69,1% i 77,5% odpowiednio na próby OLGP/6, OLGP/7 i OLGP/8.

Na wydajność reakcji ma wpływ ilość otrzymanego produktu końcowego i wielkość strat, dlatego trafniej te próby porównywać pod kątem otrzymanych składów. Największą zawartość pożądanego MOLGP zaobserwowano dla próby OLGP/7 (0,2% m/m MSA) po 4 h syntezy, która wyniosła 60,5% m/m, natomiast po 6 h syntezy spadła do 54,5% m/m. Jest to związane z powstawaniem drugiego produktu reakcji czyli DOLGP, którego zawartość z 22,7% m/m po 4 h reakcji wzrosła do 27,0% m/m po 6 h reakcji. Taką samą zależność zaobserwowano dla próby OLGP/8, gdzie zawartość MOLGP zmniejszyła się z 54,7% m/m do 52,0% m/m, a zawartość DOLGP zwiększyła się z 26,8% m/m do 30,5% m/m. Dla próby OLGP/6 zawartość MOLGP nieco się zwiększyła z 49,7% m/m do 50,6% m/m, a zawartość DOLGP zwiększyła się prawie dwukrotnie w ciągu 2 h z 16,7% m/m do 30,2% m/m.

Analizując powyższe wyniki dla stosunku molowego OL : GP 1,0 : 1,4, jako najbardziej optymalny wybrano wariant, w którym zastosowano 0,2% m/m katalizatora MSA, a reakcję prowadzono przez 4 h. W kolejnym kroku dla tak dobranych parametrów pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1, przeprowadzono próbę w powiększonej skali (OLGP/9) – czterokrotnie większą niż dotychczas. Jako optymalny czas wyznaczono 4 h, lecz postanowiono wydłużyć ten czas do 8 h w celu sprawdzenia czy w powiększonej skali należy prowadzić reakcję dłużej niż to miało miejsce w przypadku zastosowania mniejszej ilości substratów. W trakcie trwania syntezy pobrano próbkę po 4 i 6 h prowadzenia reakcji, a po 8 h zakończono syntezę. Zawartość poszczególnych składników po 4, 6 i 8 h syntezy oznaczono z zastosowaniem metody GC/FID i przedstawiono w Tab. 10.

Analiza danych zawartych w Tab. 10. wskazuje, że reakcję w większej skali należy prowadzić dłużej niż 4 h, ponieważ dopiero po 6 h syntezy otrzymano największą zawartość MOLGP, która wyniosła 54,7% m/m, a wydłużenie reakcji do 8 h spowodowało niewielkie zmniejszenie ilości MOLGP do 53,0% m/m, a zarazem zwiększenie zawartości DOLGP z 28,5% m/m do 30,6% m/m. Porównując próbę OLGP/3, OLGP/7 i OLGP/9, które otrzymano w jednakowych warunkach, można stwierdzić, że dla każdej z tych prób po 6 h syntezy otrzymano bardzo zbliżone ilości MOLGP i DOLGP tj. 56,9% m/m i 25,3% m/m dla próby OLGP/3, 54,5% m/m i 27,0% m/m dla próby OLGP/7 oraz 54,7% m/m i 28,5% m/m dla próby OLGP/9, co może świadczyć o powtarzalności tej reakcji. Bazując na tych wynikach kolejne próby otrzymywania MOLGP prowadzono przez 6 h. Kluczową metodą pozwalającą na monitorowanie postępu tych reakcji estryfikacji było oznaczenie liczby kwasowej, która powinna wynosić poniżej 5 mg KOH/g, a najlepiej poniżej 2 mg KOH/g. Osiągnięcie takiej

wartości liczby kwasowej świadczy o przereagowaniu OL i reakcję można uznać za zakończoną. Dalsze prowadzenie reakcji jest niekorzystne, ponieważ z otrzymanych monoestrów tworzą się diestry.

Dla próby OLGP/9 obliczono także wydajność reakcji po 8 h syntezy, która wyniosła 61,1%, a stopień przereagowania OL i GP wyniósł odpowiednio 97,2% i 66,0%. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną z próby OLGP/9 wykorzystano w drugim etapie badań, gdzie dodano do niej różne ilości kwasu bursztynowego, a także próbka ta została przekazana do badań aplikacyjnych w celu sprawdzenia kompatybilności bioplastyfikatora wariant 1 po pierwszym etapie syntezy z PVC.

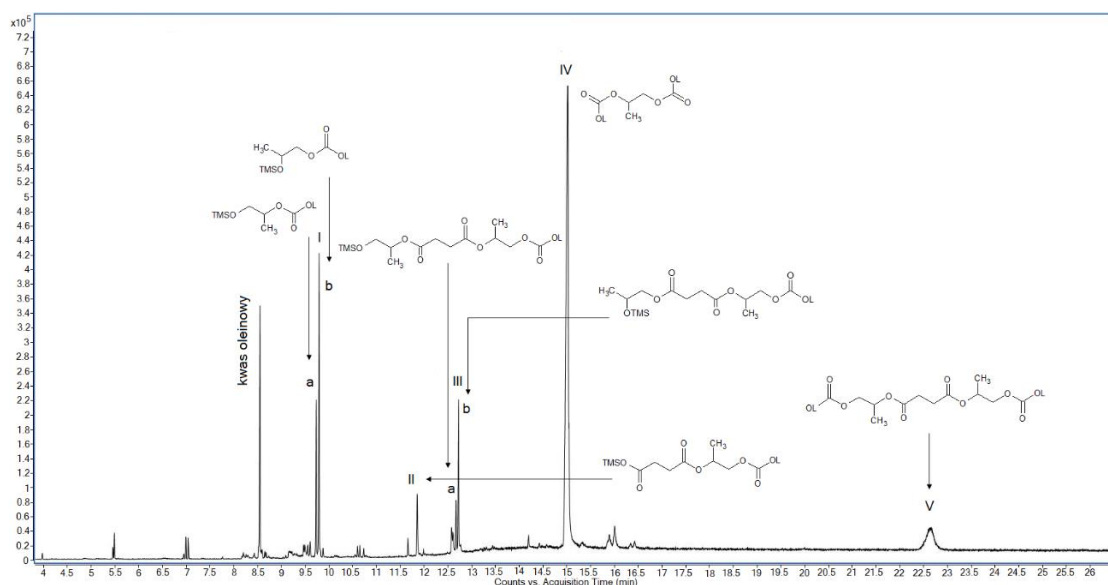
5.1.2. ETAP 2 – dobór ilości kwasu bursztynowego

Do drugiego etapu syntezy użyto mieszaninę reakcyjną, otrzymaną w powiększonej skali, dla stosunku molowego reagentów OL : GP 1,0 : 1,4 (próba OLGP/9). Celem tego etapu było uzyskanie możliwie największej ilości estrów kwasu bursztynowego i monooleinianu glikolu propylenowego (estry KBOLGP). Zbadano wpływ proporcji wolnych grup karboksylowych -COOH (dodawanych w postaci kwasu bursztynowego) względem wolnych grup hydroksylowych -OH (pochodzących od MOLGP i nieprzereagowanego GP) na skład mieszaniny reakcyjnej. Zbadano następujące stosunki molowe grup -COOH do grup -OH tj. 0,7 : 1,0; 0,6 : 1,0; 0,5 : 1,0; i 0,4 : 1,0. Postęp reakcji monitorowano poprzez oznaczenie liczby kwasowej, założono, że po zakończonej syntezie powinna wynosić poniżej 20 mg KOH/g.

W drugim etapie otrzymywania bioplastyfikatora wariant 1, tak jak w pierwszym zastosowano temperaturę 120°C, ze względu na użycie toluenu jako rozpuszczalnika azeotropowego. Temperatura 120°C okazała się wystarczająca, żeby w nasadce azeotropowej odbierać wodę, która powstaje w tej reakcji jako produkt uboczny. Temperaturę tą zastosowano dla wszystkich przeprowadzonych syntez, a także użyto 0,2% m/m katalizatora MSA, którego ilość ustalono jako optymalną w poprzednim etapie badań.

Skład chemiczny otrzymanych produktów zbadano stosując metody GC/MS i GC/FID. Na Rys. 41 przedstawiono przykładowy chromatogram uzyskany podczas analizy za pomocą metody GC/MS produktu otrzymanego w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (OLGP/9/KB/3). Natomiast szczegółową fragmentację poszczególnych składników z chromatogramu GC/MS przedstawiono w załączniku – Analiza chromatogramów GC/MS na Rys. Z-2. Widma masowe potwierdziły obecność glikolu propylenowego i kwasu oleinowego

oraz następujących związków, tj. MOLGP (dwa izomery – związek Ia i Ib), DOLGP (związek – IV) oraz mieszaniny estrów z kwasem bursztynowym: KB+ MOLGP (związek – II), GP+KB+MOLGP (dwa izomery – związek IIIa i IIIb) oraz MOLGP+KB+MOLGP (związek – V). Z kolei w Tab. 11 zamieszczono zawartość poszczególnych składników analizowanej mieszaniny wyznaczoną z zastosowaniem metody GC/FID. W tabeli tej porównano zawartości poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej po zakończonej reakcji, a także przedstawiono odpowiadające im wartości liczb kwasowych.



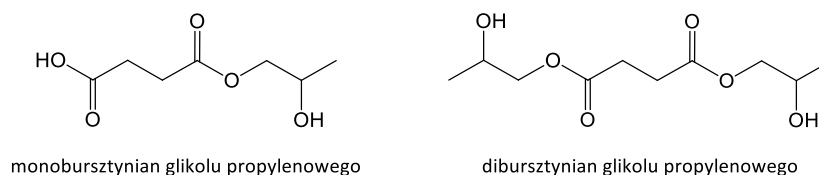
Rys. 41 Chromatogram GC/MS produktu po drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/9/KB/3) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: kwas oleinowy (substrat), I – monooleinian glikolu propylenowego (MOLGP), IV – dioleinian glikolu propylenowego (DOLGP), II, III, V – estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego.

Tab. 11 Skład chemiczny produktów estryfikacji drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1 oznaczony metodą GC/FID – wstępny dobór ilości kwasu bursztynowego wg stosunku molowego gr. -COOH : gr. -OH.

Oznaczenie próby	OLGP/9/KB/1	OLGP/9/KB/2	OLGP/9/KB/3	OLGP/9/KB/4
Stosunek molowy gr. -COOH : gr. -OH (mol : mol)	0,7 : 1,0	0,6 : 1,0	0,5 : 1,0	0,4 : 1,0
Czas syntezy (h)	8h	7h	7h	5h
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	18,8	11,2	7,5	7,5
GP (% m/m)	0,1	0,4	0,9	0,1
KB (% m/m)	0,0	0,0	0,1	0,1
Estry KBGP (% m/m)	0,6	1,1	1,8	0,6
OL (% m/m)	2,3	2,2	1,6	4,6
MOLGP (% m/m)	6,9	10,9	17,0	5,4
DOLGP (% m/m)	34,3	31,2	33,0	34,1
Estry KBOLGP (% m/m)	16,3	15,0	14,2	16,8
Składniki nietlotne (% m/m)	36,1	35,7	28,1	35,2
Inne (% m/m)	3,5	3,4	3,3	3,2

Czas syntezy był różny dla poszczególnych wariantów (5-8 h). Wiązało się to z ilością zastosowanego KB. Im więcej KB dodano, tym dłużej prowadzono reakcję, tak aby liczba

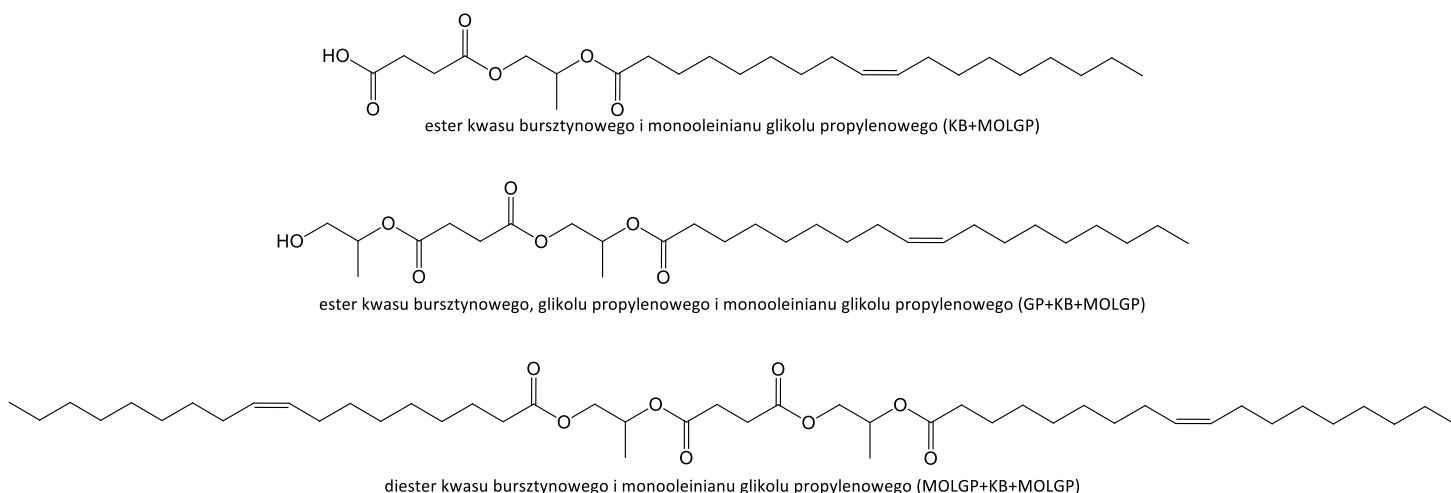
kwasowa mieszaniny reakcyjnej wyniosła poniżej 20 mg KOH/g. Dla próby OLGP/9/KB/1, gdzie użyto najwięcej KB, reakcję prowadzono przez 8 h osiągając LK = 18,8 mg KOH/g, natomiast dla próby OLGP/9/KB/4, gdzie użyto najmniej KB, osiągnięto LK = 7,5 mg KOH/g już po 5 h syntezy. Dla pozostałych dwóch prób czas reakcji wyniósł 7 h osiągając liczbę kwasową 11,2 i 7,5 mg KOH/g odpowiednio dla OLGP/9/KB/2 i OLGP/9/KB/3. Dane w Tab. 11 wskazują, że prawie cała ilość KB, jaką wprowadzono do układu reakcyjnego w drugim etapie syntezy uległa reakcji estryfikacji. Jego zawartość we wszystkich uzyskanych produktach była bardzo niska: 0,14% m/m (OLGP/9/KB/1), 0,02% m/m (OLGP/9/KB/2), 0,03% m/m (OLGP/9/KB/3) i 0,07% m/m. (OLGP/9/KB/4). Skład chemiczny otrzymanych produktów wyraźnie różnił się jednak w zależności od wprowadzonej do danej reakcji ilości KB. Im większej ilości KB użyto w reakcji, tym niższa była zawartość nieprzereagowanego GP w mieszaninie reakcyjnej. W OLGP/9/KB/4, w której zastosowano najmniejszą ilość KB, zawartość GP w produkcie wynosiła 1,2% m/m. Natomiast w OLGP/9/KB/1, w której zastosowano największą ilość KB, zawartość GP w produkcie wynosiła tylko 0,1% m/m. Zgodnie z oczekiwaniami, produkty reakcji drugiego etapu zawierały estry OL i GP. Warto jednak zauważyć, że wprowadzona ilość KB wpłynęła nie tylko na zawartość MOLGP, ale również na DOLGP. W wariancie, w którym stosunek molowy grup -COOH do grup -OH wynosił 0,4 : 1,0 (OLGP/9/KB/4), zawartość MOLGP wynosiła 23,9% m/m, a zawartość DOLGP wynosiła 46,2% m/m. Z drugiej strony, w wariancie, w którym stosunek molowy grup -COOH do grup -OH wynosił 0,7 : 1,0 (OLGP/9/KB/1), zawartość MOLGP wynosiła 8,5% m/m, a zawartość DOLGP wynosiła 55,0% m/m. Na tej podstawie można wnioskować, że w zastosowanych warunkach syntezy MOLGP ulega reakcji estryfikacji z KB, ale można też przypuszczać, że MOLGP i DOLGP ulega reakcji transestryfikacji z KB. Potwierdza to wysoka zawartość wolnego OL, np. 7,5% m/m w OLGP/9/KB/1 lub 4,0% m/m w OLGP/9/KB/2. Dodatkowo KB reaguje z GP tworząc monobursztynian i dibursztynian glikolu propylenowego (estry KBGP), których struktury przedstawiono na Rys. 42. Ich zawartość w końcowym produkcie wahała między 0,9-2,6% m/m w zależności od badanego wariantu.



Rys. 42 Struktura estrów kwasu bursztynowego i glikolu propylenowego (estry KBGP).

Głównym celem tego etapu syntezy było otrzymanie estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (KBOLGP), gdzie można wyróżnić trzy struktury otrzymanych estrów, które przedstawiono na Rys. 43. Zgodnie z danymi w Tab. 11, całkowita ich zawartość wyniosła 8,9% m/m (OLGP/9/KB/1), 8,3% m/m (OLGP/9/KB/2), 9,6% m/m (OLGP/9/KB/3) i 10,0% m/m (OLGP/9/KB/4). Na pierwszy rzut oka wydaje się, że są to stosunkowo niskie wartości. Przypuszcza się jednak, że w zastosowanych warunkach syntezy KB i GP, nie tylko tworzą mono- i dibursztyniany glikolu propylenowego, ale także mogą ulegać reakcji oligomeryzacji, w wyniku której powstają oligoestry KB i GP. Wskazuje na to wysoka zawartość nielotnych składników w otrzymanych produktach. Pojawia się przy tym zależność, im wyższa ilość kwasu bursztynowego użytego w syntezie, tym wyższa zawartość składników nielotnych: 36,1% m/m (OLGP/9/KB/1), 35,7% m/m (OLGP/9/KB/2), 28,1% m/m (OLGP/9/KB/3) i 35,2% m/m (OLGP/9/KB/4). Zakłada się, że tego typu związki ze względu na ich strukturę chemiczną oraz obecność zarówno grup karbonylowych jak i hydroksylowych również mogą pełnić rolę plastyfikatora PVC. Nie planuje się więc ich usuwania z produktów reakcji, jednak nie stanowią one oczekiwanych produktów.

Oprócz związków nielotnych, w skład otrzymanych produktów wchodziły również lotne składniki o średniej i dużej masie cząsteczkowej. Zawartość tych związków, oznaczonych jako inne w Tab. 11, wahała się w okolicach 3% m/m. Ich czas retencji był bardzo zbliżony do czasu retencji MOLGP i najprawdopodobniej stanowią one monoestry kwasów tłuszczowych innych niż kwas oleinowy. Związane jest to z użyciem do syntezy kwasu oleinowego o czystości 90%. Z kolei lotne składniki o wysokiej masie cząsteczkowej charakteryzują się czasem retencji zbliżonym do DOLGP oraz estrów KBOLGP. W tym przypadku można przypuszczać, że są to analogiczne estry kwasów tłuszczowych innych niż kwas oleinowy. Składniki te mają podobne właściwości do odpowiednich estrów kwasu oleinowego. Ich obecność w pewnych ilościach nie powinna znacząco wpływać na właściwości otrzymanych mieszanin jako plastyfikatorów PVC.



Rys. 43 Struktury estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego.

Każdą z otrzymanych mieszanin po drugim etapie syntezy wykorzystano w kolejnym etapie badań, gdzie obecne w strukturze otrzymanych estrów wiązania nienasycone utleniono kwasem nadmanganowym w reakcji epoksydacji. Otrzymane cztery próbki estrów po drugim etapie syntezy tj. OLGP/9/KB/1, OLGP/9/KB/2, OLGP/9/KB/3 i OLGP/9/KB/4 przekazano do badań aplikacyjnych celem sprawdzenia ich kompatybilności z PVC oraz weryfikacji ich użyteczności jako plastyfikatora.

5.1.3. ETAP 3 – epoksydacja wiązań nienasyconych

Trzecim etapem syntezy było przeprowadzenie reakcji epoksydacji w identyczny sposób dla każdej próbki bioplastyfikatora wariant 1 z drugiego etapu. Wiązania nienasycone znajdujące się w cząsteczkach m.in. estrów KBOLGP, a także te znajdujące się w cząsteczkach MOLGP i DOLGP pochodzących od kwasu oleinowego, utleniano kwasem nadmanganowym powstającym *in situ* w wyniku reakcji kwasu mrówkowego z nadtlenkiem wodoru. Parametry tego procesu zostały dobrane na podstawie doniesień literaturowych oraz w oparciu o dotychczasowe doświadczenie w zakresie epoksydacji estrów OL. Reakcję epoksydacji prowadzono przez 4 h w temperaturze 60°C przy użyciu 11% m/m kwasu mrówkowego (o stężeniu 85%) i 103% m/m nadtlenku wodoru (o stężeniu 30%) w stosunku do ilości estrów z drugiego etapu syntezy. Po zakończonej reakcji otrzymany produkt oczyszczono przy pomocy 0,1M roztworu NaHPO₄ i wody destylowanej.

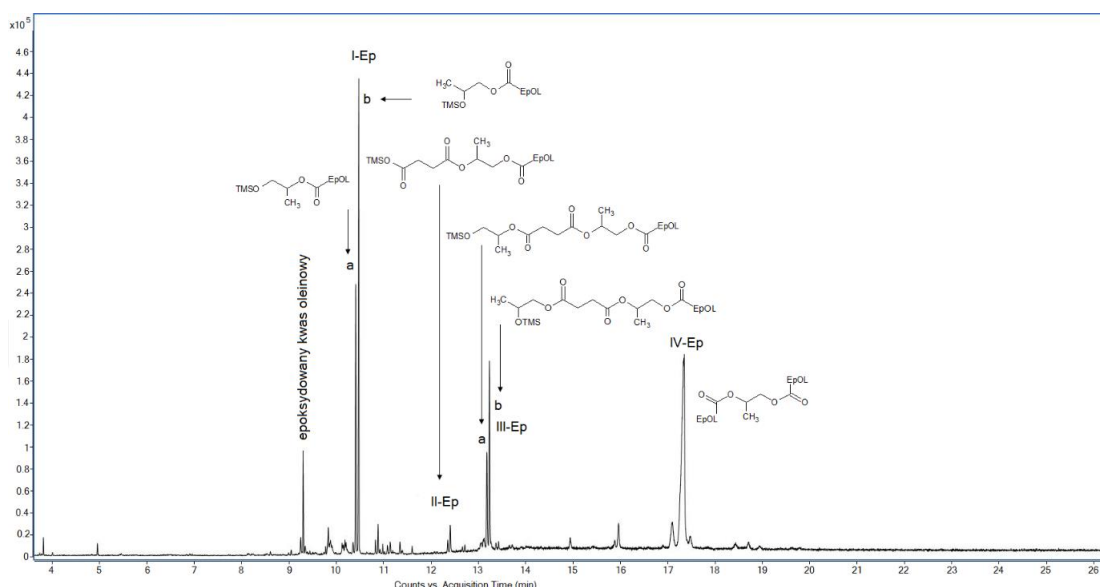
Celem tego etapu było wprowadzenie grup oksiranowych do struktury bioplastyfikatora. Ze względu na brak wzorców otrzymanych nowych struktur estrów, oznaczenie ilościowe otrzymanej mieszaniny dostępnymi standardowymi metodami

chromatograficznymi jest niemożliwe, dlatego założono, że jej skład po trzecim etapie pozostał niezmieniony, a jedynie utlenione zostały wiązania nienasycone. Podczas oczyszczania został usunięty m.in. reszkowy nieprzereagowany glikol propylenowy, co zostało potwierdzone metodą chromatografii gazowej (GC/MS i GC/FID) oraz poprzez oznaczenie liczby epoksydowej oraz liczby kwasowej. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 12.

Tab. 12 Liczba epoksydowa i kwasowa epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego.

Oznaczenie próby	OLGP/9/KB/1/EP	OLGP/9/KB/2/EP	OLGP/9/KB/3/EP	OLGP/9/KB/4/EP
Stosunek molowy gr. -COOH : gr. -OH (mol : mol)	0,7 : 1,0	0,6 : 1,0	0,5 : 1,0	0,4 : 1,0
Liczba epoksydowa (mol/100 g)	0,20	0,19	0,18	0,19
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	15,2	10,6	5,2	6,9

Przykładowy chromatogram GC/MS produktu po trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (OLGP/9/KB/2/EP) przedstawiono na Rys. 44, a szczegółową fragmentację poszczególnych składników z chromatogramu GC/MS przedstawiono w załączniku – Analiza chromatogramów GC/MS na Rys. Z-3. Widma masowe potwierdziły obecność następujących związków tj. epoksydowanego kwasu oleinowego (EPOL), epoksydowanego monooleinianu glikolu propylenowego (EPMOLGP – dwa izomery – związek I-Ep a i I-Ep b), epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego (EPDOLGP – związek IV-Ep) oraz mieszaniny epoksydowanych estrów z kwasem bursztynowym: KB+ EPMOLGP (związek II-Ep), GP+KB+EPMOLGP (dwa izomery – związek III-Ep a i III-Ep b) oraz MOLGP+KB+MOLGP (związek V). Jednak struktura epoksydowanych diestrów kwasu bursztynowego EPMOLGP+KB+EPMOLGP nie była widoczna na chromatogramie GC/MS ze względu na niższą lotność tych estrów, przez co ich obecność nie mogła zostać potwierdzona metodą GC/MS. Jednak na chromatogramie GC/FID jest widoczne przesunięcie w kierunku większych czasów retencji dla związku V (MOLGP+KB+KB). Można zatem przypuszczać, że epoksydowane diestry kwasu bursztynowego i monooleinianu glikolu propylenowego (EPMOLGP+KB+EPMOLGP) są również obecne w produkcie po trzecim etapie syntezy. Reakcja epoksydowania zachodzi w stosunkowo łagodnych warunkach, przez co nie powinna wpływać na zawartość otrzymanych różnych typów estrów. Analiza ta potwierdza otrzymanie zaprojektowanych struktur w mieszaninie bioplastyfikatora wariant 1.



Rys. 44 Chromatogram GC/MS produktu po trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/9/KB/2/EP) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: epoksydowany kwas oleinowy (EPOL), I – epoksydowany monooleinian glikolu propylenowego (EPMOLGP), IV-Ep – epoksydowany dioleinian glikolu propylenowego (EPDOLGP), II-Ep, III-Ep – epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego.

O utworzeniu pierścieni oksiranowych w modyfikowanych estrach wskazuje liczba epoksydowa wynosząca 0,18-0,20 mol/100 g (w zależności od badanego wariantu). Ponadto liczba kwasowa po trzecim etapie nie wzrosła – co wskazywałoby na zachowanie wiązań estrowych w produkcie. Wzrost wartości liczby kwasowej wskazywałby na przebieg hydrolizy estrów i rozpad ich struktury, podczas gdy ich liczba kwasowa jedynie nieco się zmniejszyła się. Może to świadczyć o tym, że w wyniku oczyszczania produktu, katalizator kwasowy został usunięty z produktu końcowego.

Produkty otrzymane w różnych wariantach syntezy różniły się znacznie składem chemicznym. Wszystkie ich składniki zawierały jednak kluczowe fragmenty struktury, jakie nadają im potencjał do pełnienia roli plastyfikatora PVC. W kolejnym etapie pracy zostanie zweryfikowane, czy ich finalny skład chemiczny jest efektywny w plastyfikacji PVC. Otrzymane cztery próbki estrów po trzecim etapie syntezy tj. OLGP/9/KB/1/EP, OLGP/9/KB/2/EP, OLGP/9/KB/3/EP i OLGP/9/KB/4/EP przekazano do badań aplikacyjnych w celu sprawdzenia ich kompatybilności z PVC.

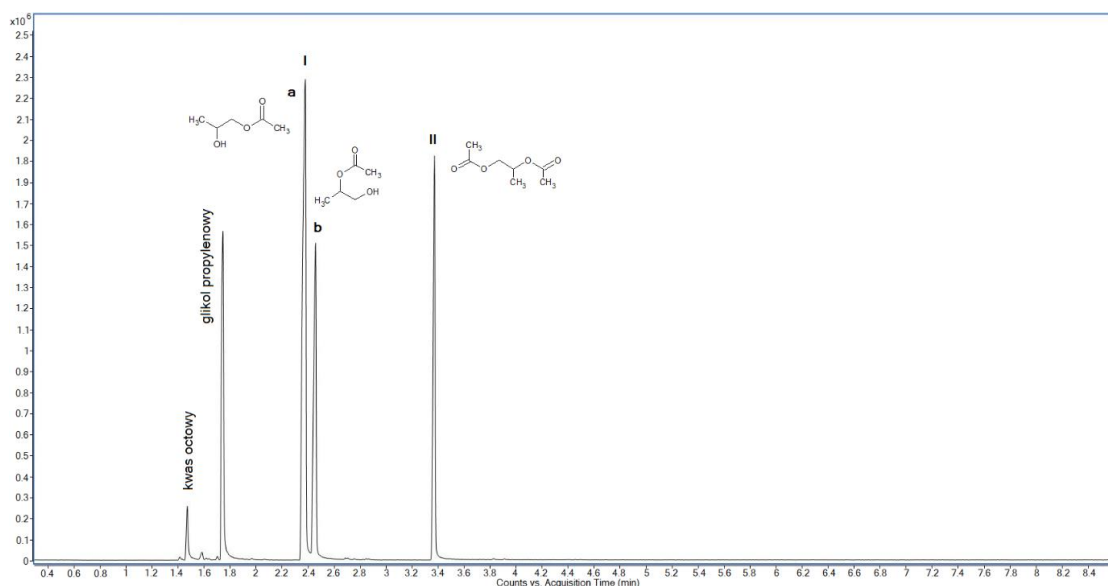
5.2. Wstępne próby otrzymywania bioplastyfikatora wariant 2

5.2.1. ETAP 1 – dobór stosunku molowego reagentów

We wstępnych pracach nad estryfikacją glikolu propylenowego kwasem octowym, celem uzyskania możliwie największej zawartości monoocyanu glikolu propylenowego (MOCGP) w produktach syntezy, zbadano wpływ proporcji reagentów na skład mieszaniny reakcyjnej. W badaniach nad otrzymywaniem drugiego wariantu bioplastyfikatorów z udziałem kwasu octowego zastosowano katalizator homogeniczny, jakim był kwas metanosulfonowy (MSA) w ilości 0,2% m/m (ilość ta była optymalna w przypadku zastosowania kwasu oleinowego – podpunkt 5.1.1). W przypadku zastosowania kwasu octowego jako podstawowego reagenta, którego temperatura wrzenia wynosi 117,9°C, do reakcji użyto rozpuszczalnika azeotropowego o niższej temperaturze wrzenia, aby uniknąć nadmiernego porywania kwasu octowego wraz z mieszaniną azeotropową. W tym przypadku zamiast toluenu zastosowano cykloheksan o temperaturze wrzenia 80,7°C. Rozpuszczalnik azeotropowy wyznaczył temperaturę reakcji estryfikacji, która wyniosła 80°C. Postęp reakcji monitorowano poprzez oznaczanie liczby kwasowej i reakcję uznano za zakończoną po uzyskaniu liczby kwasowej poniżej 5 mg KOH/g, lecz nie prowadzono reakcji dłużej niż przez 24 h.

W celu uzyskania MOCGP w pierwszej kolejności przeprowadzono reakcję estryfikacji kwasu octowego (OC) i glikolu propylenowego (GP) dla trzech różnych stosunków molowych OC : GP tj. 1,0 : 0,9; 1,0 : 1,0 i 1,0 : 1,1. Skład chemiczny otrzymanych produktów zbadano z zastosowaniem metody GC/MS i GC/FID. Otrzymane wyniki zamieszczono w Tab. 13, w której zestawiono zawartości poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej po 18 i 24 h syntezy wyznaczone z zastosowaniem metody GC/FID, a także przedstawiono odpowiadające im wartości liczb kwasowych. Jedną z otrzymanych mieszanin reakcyjnych po pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora poddano dodatkowo procesowi oczyszczania. Dla tej oczyszczonej próbki (OCGP/3/O) na Rys. 45 przedstawiono chromatogram uzyskany podczas analizy za pomocą metody GC/MS, a szczegółową fragmentację poszczególnych składników z chromatogramu GC/MS przedstawiono w załączniku – Analiza chromatogramów GC/MS na Rys. Z-4. Widma te potwierdziły obecność substratów tj. glikolu propylenowego i kwasu octowego oraz dwóch związków tj. MOCGP (dwa izomery – związek Ia i Ib) oraz dioctanu

glikolu propylenowego (DOCGP – związek II). Z kolei jej skład ilościowy oznaczony metodą GC/FID zamieszczono również w Tab. 13.



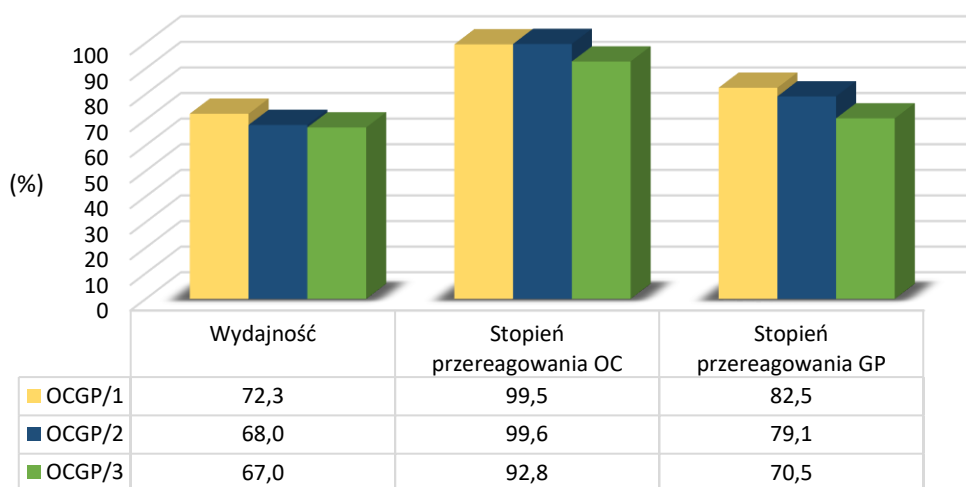
Rys. 45 Chromatogram GC/MS produktu po pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 2 (próbka OCGP/3/O) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: epoksydowany kwas octowy, glikol propylenowy (EPOL), I – monoocetan glikolu propylenowego (MOCGP), II – dioctan glikolu propylenowego (DOCGP).

Tab. 13 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 2 oznaczony metodą GC/FID – dobór stosunku molowego reagentów OC : GP.

Oznaczenie próby	OCGP/1		OCGP/2		OCGP/3		
Stosunek molowy OC : GP (mol : mol)	1,0 : 0,9		1,0 : 1,0		1,0 : 1,1		
Czas syntezy (h)	18	24	18	24	18	24	24/O
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	68,3	3,1	6,2	3,0	32,7	30,8	21,0
OC (% m/m)	8,0	0,3	0,7	0,2	3,7	3,6	2,3
GP (% m/m)	16,0	10,9	14,7	13,7	20,4	20,3	21,1
MOCGP (% m/m)	64,3	69,9	69,6	69,6	65,3	65,5	67,1
DOCGP (% m/m)	11,6	18,3	14,5	15,9	10,3	10,3	9,3
Inne (% m/m)	0,1	0,5	0,5	0,6	0,3	0,3	0,2

Na podstawie danych z Tab. 13 obliczono wydajność reakcji pierwszego etapu syntezy oraz stopień przereagowania substratów, czyli OC i GP po 24 h syntezy. Dla poszczególnych badanych wariantów różniących się stosunkiem molowym reagentów otrzymane wyniki wydajności jak i stopnia przereagowania zamieszczono w formie wykresu na Rys. 46. Z przedstawionych danych wynika, że wraz ze wzrostem ilości dodawanego GP, maleje wydajność, którą obliczono względem głównego pożądanego produktu, tj. MOCGP, a także maleje stopień przereagowania GP. Największą wydajność wynoszącą 72,3% uzyskano dla stosunku molowego 1,0 : 0,9 (OCGP/1), natomiast najmniejszą dla stosunku 1,0 : 1,1 (OCGP/3)

wynoszącą 67,0%. Ilość nieprzereagowanego GP w mieszaninie reakcyjnej po 24 h syntezy wynosi 10,9%, 13,7% i 20,3% odpowiednio dla próby OCGP/1, OCGP/2 i OCGP/3, co odpowiada stopniu przereagowania GP na poziomie ok. 70-80%. OC w próbie OCGP/1 i OCGP/2 praktycznie w całości uległ przereagowaniu i stopień jego przereagowania wyniósł powyżej 99%, natomiast w próbie OCGP/3 stopień przereagowania OC osiągnął nieco mniejszą wartość - ok. 93%. Potwierdza to również wartość liczby kwasowej, która po 24 h syntezy dla próby OCGP/1 i OCGP/2 wyniosła ok. 3 mg KOH/g, natomiast dla próby OCGP/3 wyniosła ok. 30 mg KOH/g.



Rys. 46 Wykres przedstawiający wydajność, a także stopień przereagowania kwasu octowego oraz glikolu propylenowego dla prób OCGP/1-3.

Z danych zestawionych w Tab. 13 wynika, że najwyższą zawartość pożądanego MOCGP ok. 70% m/m uzyskano dla próby OCGP/1 (1,0 : 0,9) po 24h, a dla próby OCGP/2 (1,0 : 1,0) już po 18 h syntezy, a wydłużenie czasu reakcji do 24 h nie zmieniło tej wartości. Dla próby OCGP/3 (1,0 : 1,1) po 18 h syntezy otrzymano ok. 65,5% głównego produktu, a prowadzenie procesu przez kolejne 6 h nie wpłynęło na większe przereagowanie substratów. Dla próby OCGP/3 przeprowadzono dodatkowo oczyszczanie otrzymanej mieszaniny w celu zneutralizowania/usunięcia katalizatora. Proces ten pozwolił obniżyć liczbę kwasową produktu z 30,8 na 21,0 mg KOH/g. Próba OCGP/1 po 24 h charakteryzowała się największą zawartością dioctanu glikolu propylenowego (DOCGP) – 18,3%, praktycznie całkowitym przereagowaniem OC i najmniejszą zawartością nieprzereagowanego GP – 10,9%. Tak jak w przypadku prób otrzymywania bioplastyfikatora na bazie kwasu oleinowego, tak i w tym przypadku nieprzereagowany GP może reagować w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 2 z KB tworząc estry i oligoestry. Zakłada się, że tego typu związki ze

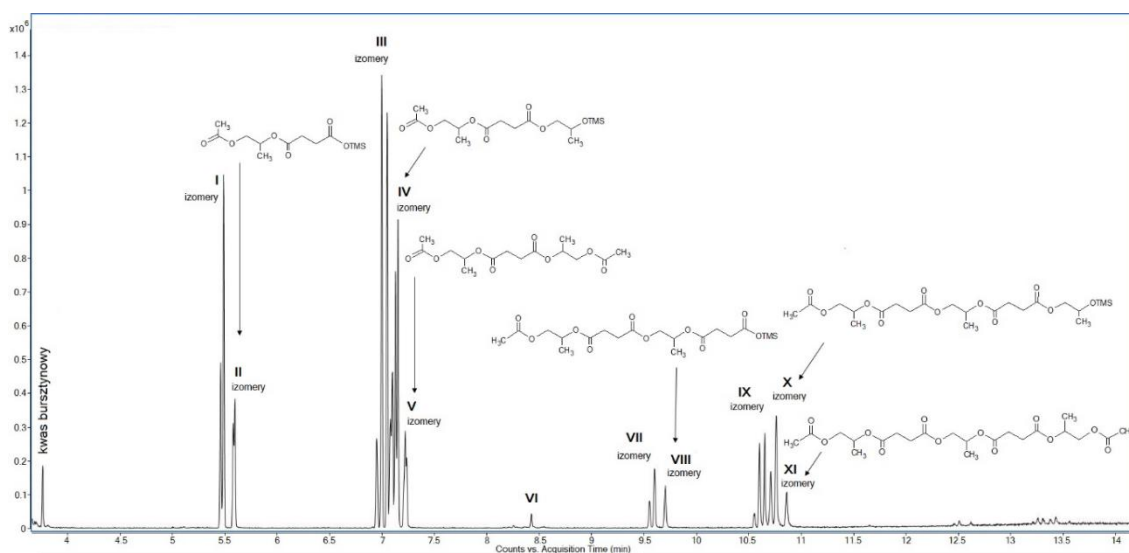
względu na ich strukturę chemiczną oraz obecność zarówno grup karbonylowych jak i hydroksylowych również mogą pełnić rolę plastyfikatora PVC. Nie planuje się więc ich usuwania z produktów reakcji, jednak nie stanowią one oczekiwanych produktów. Z tego względu jako najbardziej optymalny wybrano wariant, w którym zastosowano substraty tj. OC i GP w stosunku molowym 1,0 : 0,9, a reakcję prowadzono wobec 0,2% m/m katalizatora MSA w temperaturze 80°C przez 24 h, co pozwoliło uzyskać największą wydajność reakcji, a zarazem najmniejszą zawartość nieprzereagowanego GP. Jednakże każdą z otrzymanych mieszanin poreakcyjnych po pierwszym etapie syntezy (OCGP/1, OCGP/2, OCGP/3 i OCGP/3/O) przekazano do badań aplikacyjnych w celu sprawdzenia kompatybilności bioplastyfikatora po pierwszym etapie syntezy z PVC oraz wykorzystano je w drugim etapie badań, gdzie zbadano wpływ dodatku różnych ilości kwasu bursztynowego. Po otrzymaniu pozytywnych wyników badań aplikacyjnych zostanie rozszerzona metodyka otrzymywania tego bioplastyfikatora o kolejne warianty.

5.2.2. ETAP 2 – dobór ilości kwasu bursztynowego

W drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 2 na bazie kwasu octowego użyto mieszanin reakcyjnych, z poprzedniego etapu oznaczonych jako: OCGP/1, OCGP/2 i OCGP/3/O. Celem drugiego etapu było uzyskanie możliwie największej ilości estrów kwasu bursztynowego i monoocyanu glikolu propylenowego (estry KBOCGP). Zbadano wpływ proporcji wolnych grup karboksylowych -COOH (dodawanych w postaci KB) względem wolnych grup hydroksylowych -OH (pochodzących od MOCGP i nieprzereagowanego GP) na skład mieszaniny reakcyjnej. Zbadano następujące stosunki molowe grup -COOH do grup -OH tj. 1,0 : 1,0; 0,8 : 1,0 i 0,6 : 1,0. Postęp reakcji monitorowano poprzez oznaczenie liczby kwasowej, która po zakończonej syntezie powinna wynosić najlepiej poniżej 20 mg KOH/g, lecz reakcji nie prowadzono dłużej niż 4 h.

Temperaturę syntezy zwiększono do 120°C, w porównaniu do pierwszego etapu syntezy (80°C), ze względu na wysoką temperaturę topnienia kwasu bursztynowego, zmieniając tym samym rozpuszczalnik azeotropowy na toluen. Rodzaj oraz ilość katalizatora (0,2% m/m MSA) zastosowano analogicznie, tak jak w pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora. Próbkę OCGP/1/KB i OCGP/2/KB po zakończonej reakcji poddano dodatkowo procesowi oczyszczania oznaczając oczyszczone próbki jako OCGP/1/KB/O i OCGP/2/KB/O.

W Tab. 14 przedstawiono skład mieszaniny reakcyjnej po drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 2 na bazie kwasu octowego, którego oznaczenie dokonano przy użyciu metody GC/FID na podstawie czasu retencji wzorców oraz wyników z analizy GC/MS. W tabeli tej porównano zawartości poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej po zakończonej reakcji, a także przedstawiono odpowiadające im wartości liczb kwasowych. Przykładowy chromatogram GC/MS produktu po drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 2 (próbka OCGP/3/O/KB) zamieszczono na Rys. 47. A szczegółową fragmentację poszczególnych składników z chromatogramu GC/MS przedstawiono w załączniku – Analiza chromatogramów GC/MS na Rys. Z-5. Widma masowe potwierdziły obecność glikolu propylenowego, kwasu octowego, kwasu bursztynowego, MOCGP i DOCGP oraz szeregu estrów (i ich izomerów) na bazie glikolu propylenowego i kwasu bursztynowego (oznaczone w Tab. 14 jako estry KBGP) tj.: związek I – (KB+GP), III – (GP+KB+GP), VI – (KB+GP+KB), VII – (GP+KB+GP+KB), VIII, IX – (GP+KB+GP+KB+GP), a także szereg estrów (i ich izomery) na bazie kwasu octowego, glikolu propylenowego i kwasu bursztynowego (oznaczone w Tab. 14 jako estry KBOCGP) tj.: związek II – (KB+MOCGP), IV – (MOCGP+KB+GP), V – (MOCGP+KB+MOCGP), VIII – (MOCGP+KB+GP+KB), X – (MOCGP+KB+GP+KB+GP), XI – (MOCGP+KB+GP+KB+MOCGP). Analiza ta potwierdza otrzymanie zaprojektowanych struktur w mieszaninie bioplastyfikatora wariant 2.



Rys. 47 Chromatogram GC/MS produktu po drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 2 (próbka OCGP/3/O/KB) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: kwas bursztynowy, I – KB+GP, II – KB+MOCGP, III – GP+KB+GP, GP+KB+MOCGP, V – MOCGP+KB+MOCGP, VI – KB+GP+KB, VII – GP+KB+GP+KB, VIII – MOCGP+KB+GP+KB, IX – GP+KB+GP+KB+GP, X – MOCGP+KB+GP+KB+GP, XI – MOCGP+KB+GP+KB+MOCGP.

Tab. 14 Skład chemiczny produktów estryfikacji drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 2 oznaczony metodą GC/FID – wstępny dobór ilości kwasu bursztynowego wg stosunku molowego gr. -COOH : gr. -OH.

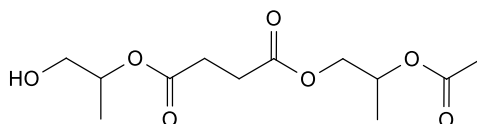
Oznaczenie próby	OCGP/1/		OLGP/2/		OLGP/3/O/
	KB	KB/O	KB	KB/O	KB
Stosunek molowy gr. -COOH : gr. -OH (mol : mol)	1,0 : 1,0		0,8 : 1,0		0,6 : 1,0
Czas syntezy (h)	4	4+0	4	4+0	4
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	29,8	25,4	10,8	11,7	33,2
OC (% m/m)	1,4	0,3	0,4	0,2	2,3
GP (% m/m)	0,3	0,2	2,7	2,3	5,4
MOCGP (% m/m)	8,1	8,7	26,5	26,1	27,3
DOCGP (% m/m)	11,1	12,6	13,6	13,8	8,3
KB (% m/m)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3
Estry KBGP (% m/m)	9,3	15,2	11,6	12,7	16,2
Estry KBOCGP (% m/m)	7,6	7,9	11,8	12,9	11,0
Składniki nietlotne (% m/m)	52,2	41,8	26,0	24,4	25,7
Inne (% m/m)	9,8	13,2	7,4	7,5	3,6

Z danych zestawionych w Tab. 14 wynika, że po oczyszczeniu próby OCGP/1/KB i OCGP/2/KB, ich skład chemiczny niewiele się zmienia. Dodany KB w każdym badanym wariantcie praktycznie w całości przereagował, a jego zawartość w uzyskanych produktach wyniosła poniżej 0,3% m/m. Zaobserwowano zależność, że im więcej KB dodano do reakcji tym mniej GP i MOCGP pozostaje w produkcie końcowym.

Głównym celem tego etapu syntezy było otrzymanie estrów KBOCGP, gdzie można wyróżnić trzy struktury otrzymanych estrów, które przedstawiono na Rys. 48. Zgodnie z danymi w Tab. 14, całkowita ich zawartość wyniosła dla OCGP/1/KB 7,6% m/m a po oczyszczeniu 7,9% m/m, dla OCGP/2/KB 11,8% m/m a po oczyszczeniu 12,9%, natomiast dla OCGP/3/O/KB 11,0% (próbki tej nie oczyszczano). Początkowo może się wydawać, że są to stosunkowo niskie wartości. W zastosowanych warunkach syntezy KB i GP, nie tylko tworzą mono- i dibursztyniany glikolu propylenowego, ale także mogą ulegać reakcji oligomeryzacji, w wyniku której w produktach reakcji powstają oligoestry KB i GP. Wskazuje na to wysoka zawartość nietlotnych składników w otrzymanych produktach. Im wyższa ilość KB użytego w syntezie, tym wyższa zawartość składników nietlotnych: 52,2% m/m (OCGP/1/KB), 26,0% m/m (OCGP/2/KB), 25,7% m/m (OCGP/3/O/KB), po oczyszczeniu ich zawartość zmniejszyła się nieco do odpowiednio 41,8% m/m (OCGP/1/KB/O) i 24,4% m/m (OCGP/2/KB/O). W zależności od wariantu estry i oligoestry KB i GP stanowią ok. 40-60% próbki, co z punktu widzenia syntezy, w której zaplanowano uzyskanie jak największej ilości estrów KBOCGP jest

niekorzystne. Mimo to związki te również potencjalnie mogą stanowić efektywny plastyfikator, co zostanie zweryfikowane w badaniach aplikacyjnych z PVC.

Po drugim etapie syntezy udało się otrzymać zaprojektowane struktury symetrycznych diestrów kwasu bursztynowego i monoocetanu glikolu propylenowego (MOCGP+KB+MOCGP) oraz niesymetrycznych estrów kwasu bursztynowego (KB+MOCGP) przedstawione na Rys. 35. Oprócz tych estrów otrzymano także niesymetryczne estry kwasu bursztynowego z przyłączonym glikolem propylenowym GP+KB+MOCGP przedstawione na Rys. 48 oraz szereg innych struktur, które również mogą pełnić rolę plastyfikatora. Największą zawartość wymienionych estrów uzyskano dla próbki plastyfikatora OCGP/2/KB – 11,8% m/m, a po oczyszczeniu 12,9%. KB wraz z GP tworzy monoestry, diestry, a przede wszystkim oligoestry. Aby tego uniknąć należałoby usunąć nieprzereagowany GP po pierwszym etapie z mieszaniny poreaakcyjnej, jednak generowałoby to większe koszty produkcji takiego bioplastyfikatora oraz większe ilości produktów ubocznych/ścieków. Potencjalnie estry i oligomery tych związków również powinny wykazywać zdolność do plastyfikacji PVC z uwagi na obecność kluczowych grup polarnych (karbonylowa, hydroksylowa). Zbyt wysoka zawartość związków o wysokich masach cząsteczkowych może jednak skutkować zmniejszeniem kompatybilności otrzymanego produktu z PVC. Z tego względu na podstawie wyników badań aplikacyjnych metoda otrzymywania MOCGP zostanie zoptymalizowana oraz zmodyfikowana.



ester kwasu bursztynowego, glikolu propylenowego i monoocetanu glikolu propylenowego (GP+KB+MOCGP)

Rys. 48 Struktura estru kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (GP+KB+MOCGP).

5.3. Badania kompatybilności otrzymanych bioplastyfikatorów z PVC

5.3.1. Bioplastyfikator wariant 1 (estry na bazie kwasu oleinowego)

W mieszalniku periodycznym przygotowano pierwszą serię próbek PVC, różniących się rodzajem użytego plastyfikatora otrzymanego na bazie kwasu oleinowego, gdzie oprócz syntetyzowanych plastyfikatorów porównawczo użyto także tradycyjnych plastyfikatorów dostępnych handlowo, takich jak DINP, DEHP oraz DEHT (Tab. 8). Wszystkie suche mieszanki tzw. dry-blendy przygotowano w oparciu o tę samą recepturę: 100 phr PVC, 50 phr plastyfikatora, 4,5 phr stabilizatora i 10 phr kredy oraz zastosowano takie same parametry

żelowania dla każdej z próbek, tj. 180°C i 10 min. Żelowaną próbkę umieszczano w prasie hydraulicznej w celu uzyskania wypraski do oznaczenia najważniejszych właściwości.

Oznaczono twardość Shore'a A, gęstość, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach. Otrzymane wyniki dla wszystkich rodzajów plastyfikatorów zestawiono w Tab. 15, w której porównawczo umieszczono również wyniki uzyskane dla plastyfikatorów DINP, DEHP oraz DEHT.

Tab. 15 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/1-9 oraz porównawczo PVC/DINP, PVC/DEHP i PVC/DEHT.

Lp.	Nazwa kompozytu PVC	Nazwa plastyfikatora	Twardość [ShA]	Gęstość [g/cm ³]	TS [MPa]	EB [%]	Migracja plastyfikatora [%]	
							po 7 dniach	po 28 dniach
1.	PVC/DINP	DINP	91,0±0,6	1,302±0,001	18,8±0,4	250±9	17,1±0,2	22,1±0,3
2.	PVC/DEHP	DEHP	87,0±0,4	1,301±0,002	18,4±0,2	250±6	17,1±0,5	22,4±0,6
3.	PVC/DEHT	DEHT	90,0±0,3	1,298±0,001	18,7±0,2	250±8	21,2±0,1	34,0±0,0
4.	PVC/1	OLGP/9	Brak plastyfikacji, próbka PVC krucha i tłusta					
5.	PVC/2	OLGP/9/KB/1	Brak plastyfikacji, próbka PVC krucha i tłusta					
6.	PVC/3	OLGP/9/KB/2	Brak plastyfikacji, próbka PVC krucha i tłusta					
7.	PVC/4	OLGP/9/KB/3	Brak plastyfikacji, próbka PVC krucha i tłusta					
8.	PVC/5	OLGP/9/KB/4	Brak plastyfikacji, próbka PVC krucha i tłusta					
9.	PVC/6	OLGP/9/KB/1/EP	92,2±0,4	1,311±0,001	20,9±0,7	230±12	2,7±0,5	4,1±0,2
10.	PVC/7	OLGP/9/KB/2/EP	91,4±0,4	1,294±0,002	20,1±0,7	280±15	3,8±1,4	5,6±0,2
11.	PVC/8	OLGP/9/KB/3/EP	92,8±0,2	1,302±0,001	19,9±0,4	270±17	3,6±0,1	5,0±0,2
12.	PVC/9	OLGP/9/KB/4/EP	91,6±0,5	1,330±0,013	20,4±0,4	250±3	4,9±0,3	6,7±0,2

Objaśnienia: TS – wytrzymałość na rozciąganie; EB – wydłużenie przy zerwaniu

Próbka PVC/1 zawierająca bioplastyfikator OLGP/9 po pierwszym etapie syntezy oraz próbki PVC/2-5 zawierające odpowiednio bioplastyfikator OLGP/9/KB/1-4 po drugim etapie syntezy były kruche i tłuste zaraz po wyjęciu z prasy. Dla żadnej z nich nie oznaczono właściwości mechanicznych jak i migracji plastyfikatora. Otrzymanie kruchej i tłustej wypraski świadczy o tym, że użyty bioplastyfikator nie związał się z matrycą polimerową, a co za tym idzie nie nadaje się do uplastyczniania PVC. Bioplastyfikator zarówno po pierwszym jak i po drugim etapie syntezy jest niekompatybilny z PVC, czego nie można powiedzieć o bioplastyfikatorze po trzecim etapie syntezy.

Dla próbek PVC/6-9 zawierających epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (OLGP/9/KB/1-4/EP) uzyskano efekt uplastycznienia. Oznaczono również właściwości otrzymanych wyprasek. Próbki te są elastyczne

i charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi. W przypadku próbek PVC/6-9 otrzymano większe wartości wytrzymałości na rozciąganie ok. 20-21 MPa w porównaniu do próbek PVC zawierających plastyfikatory handlowe, gdzie otrzymano ok. 19 MPa. Natomiast jeśli chodzi o wydłużenie przy zerwaniu, to dla próbek PVC gdzie zastosowano DINP, DEHP i DEHT otrzymano wartość 250%, a dla próbek PVC gdzie zastosowano epoksydowane estry otrzymano wartości od 230 do 280%. Gęstość próbek PVC zawierająca DINP, DEHP i DEHT jest porównywalna w stosunku do próbek PVC/6-9, która wynosi ok. 1,3 g/cm³. Natomiast twardość tych próbek jest nieznacznie wyższa i wynosi ok. 92 ShA, gdzie w przypadku PVC/DINP uzyskano 91 ShA, PVC/DEHP 87 ShA oraz PVC/DEHT 90 ShA.







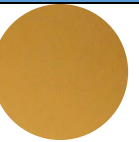













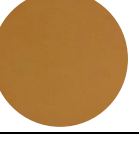
Badanie migracji plastyfikatora z matrycy polimerowej, zwane również ubytkiem masy plastyfikatora, jest jednym z kluczowych parametrów, który charakteryzuje próbki uplastycznionego PVC oraz pozwala ocenić stabilność formulacji. Celem tych badań było otrzymanie bioplastyfikatora, który będzie się charakteryzował niską migracją, przy jednoczesnym zachowaniu dobrych właściwości wytrzymałościowych. Próbki PVC/6-9 zawierające epoksydowane estry charakteryzują się około 4-krotnie mniejszym ubytkiem masy plastyfikatora w porównaniu do próbek zawierających tradycyjne plastyfikatory DINP, DEHT czy DEHP. Ubytek masy plastyfikatora po 7 dniach dla próbek PVC/6-9 wyniósł ok. 3-5%, a po 28 dniach ok. 4-7%. Natomiast w przypadku komercyjnych plastyfikatorów ubytek masy dla DINP i DEHP wyniósł 17% po 7 dniach i 22% po 28 dniach, a dla DEHT były to wartości zdecydowanie wyższe, gdzie uzyskano migrację odpowiednio 21% i 34%.

W celu otrzymania epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego zastosowano 4 warianty proporcji grup -COOH do grup -OH w zakresie 0,7-0,4 : 1,0. Uzyskane wyniki badania ubytku plastyfikatora pokazują, że im więcej kwasu bursztynowego zastosowano do syntezy plastyfikatora tym bardziej był on odporny na migrację. Najlepszy wynik migracji plastyfikatora uzyskano dla próbki PVC/6, gdzie zastosowano proporcję grup -COOH do grup -OH 0,7 : 1,0, otrzymując ubytek plastyfikatora wynoszący 2,7% po 7 dniach badania i 4,1% po 28 dniach badania. Natomiast dla próbki PVC/9, gdzie zastosowano proporcję grup -COOH do grup -OH 0,4 : 1,0, otrzymano migrację na poziomie 4,9% po 7 dniach i 6,7% po 28 dniach.

Wygląd i barwa materiału stanowią kolejne kluczowe parametry pozwalające ocenić jakość finalnego uplastycznionego PVC oraz przyciągające uwagę klientów. W Tab. 16 przedstawiono wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku masy plastyfikatora (0 dni),

po 7 dniach badania oraz po 28 dniach badania. Można zauważyć, że próbki plastyfikowane komercyjnymi plastyfikatorami (DINP, DEHP i DEHT) zdecydowanie zmieniły swoją barwę po badaniu migracji. Próbki przed badaniem były pomarańczowe, po 7 dniach stawały się różowe, natomiast po 28 dniach ciemnofioletowe. Kompozyty PVC przygotowane z syntetyzowanymi plastyfikatorami na bazie kwasu oleinowego, początkowo miały barwę pomarańczową, która była nieco ciemniejsza w porównaniu do próbek PVC z plastyfikatorami handlowymi. Jednak w przeciwieństwie do nich ich barwa prawie w ogóle się nie zmieniła w trakcie badania migracji. Zmiana barwy materiału jest związana z degradacją PVC. Wiadomym jest, że PVC ulega dehydrochloracji w podwyższonych temperaturach, co skutkuje powstaniem wiązań podwójnych w łańcuchach polimerowych i zauważalną zmianą koloru (od żółtego do różowego, pomarańczowego, czerwonego, brązowego, aż do czarnego). Próbki PVC/6-9 po 28 dniach badania migracji nieznacznie zmieniły swój odcień, co świadczy o niewielkiej degradacji termicznej PVC. Natomiast krążki zawierające tradycyjne plastyfikatory znacząco zmieniły barwę z pomarańczowej na ciemnofioletową, co wskazuje na degradację termiczną PVC, która była wynikiem wysokiej migracji plastyfikatorów DINP, DEHP i DEHT. Zauważono również zależność, że im więcej kwasu bursztynowego zastosowano do syntezy plastyfikatora, tym ciemniejsze były otrzymane krążki PVC. Najjaśniejszy krążek PVC otrzymano dla plastyfikatora, w którym zastosowano proporcję grup -COOH do grup -OH 0,4 : 1,0 (próbka PVC/9).

Tab. 16 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/DINP, PVC/DEHP, PVC/DEHT oraz PVC/6-9.

Migracja	PVC/DINP	PVC/DEHP	PVC/DEHT	PVC/6	PVC/7	PVC/8	PVC/9
0 dni							
7 dni							
28 dni							

5.3.2. Bioplastyfikator wariant 2 (estry na bazie kwasu octowego)

W mieszalniku periodycznym przygotowano drugą serię próbek PVC, różniących się rodzajem użytego bioplastyfikatora otrzymanego na bazie kwasu octowego (Tab. 8). Wszystkie

suche mieszanki przygotowano w oparciu o tę samą recepturę: 100 phr PVC, 50 phr plastyfikatora, 4,5 phr stabilizatora i 10 phr kredy oraz zastosowano takie same parametry żelowania dla każdej z próbek, tj. 180°C i 10 min. Żelowaną próbkę umieszczono w prasie hydraulicznej w celu uzyskania wypraski do oznaczenia najważniejszych właściwości kompozytów PVC.

Oznaczono twardość Shore'a A i D, gęstość, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach. Otrzymane wyniki dla wszystkich rodzajów plastyfikatorów zestawiono w Tab. 17, w której porównawczo umieszczono również wyniki uzyskane dla plastyfikatorów DINP, DEHP oraz DEHT.

Tab. 17 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/10-18 oraz porównawczo PVC/DINP, PVC/DEHP i PVC/DEHT.

Lp.	Nazwa kompozytu PVC	Nazwa plastyfikatora	Twardość [ShA]	Twardość [ShD]	Gęstość [g/cm ³]	TS [MPa]	EB [%]	Migracja plastyfikatora [%]	
								po 7 dniach	po 28 dniach
1.	PVC/DINP	DINP	91,0±0,6	-	1,302±0,001	18,8±0,4	250±9	17,1±0,2	22,1±0,3
2.	PVC/DEHP	DEHP	87,0±0,4	-	1,301±0,002	18,4±0,2	250±6	17,1±0,5	22,4±0,6
3.	PVC/DEHT	DEHT	90,0±0,3	-	1,298±0,001	18,7±0,2	250±8	21,2±0,1	34,0±0,0
4.	PVC/10	OCGP/1	99,2±0,8	67,4±0,6	1,411±0,002	34,7±0,4	110±50	14,1±0,3	23,9±0,3
5.	PVC/11	OCGP/2	99,4±0,4	65,6±0,8	1,405±0,003	23,5±0,8	180±10	17,2±2,9	31,2±1,4
6.	PVC/12	OCGP/3	99,0±0,7	72,1±1,3	1,410±0,021	34,3±3,1	1±1	3,4±2,7	4,4±4,3
7.	PVC/13	OCGP/3/O	99,0±0,0	66,3±1,4	1,386±0,001	25,9±0,8	130±60	9,6±0,4	17,3±1,3
8.	PVC/14	OCGP/1/KB	98,8±0,8	58,6±0,9	1,409±0,001	29,4±0,8	190±9	5,0±0,5	10,4±1,1
9.	PVC/15	OCGP/1/KB/O	97,1±0,7	49,2±1,2	1,391±0,002	21,4±0,6	230±6	9,5±1,6	16,0±1,5
10.	PVC/16	OCGP/2/KB	99,0±1,0	59,7±0,9	1,404±0,001	28,4±0,9	200±12	12,9±0,6	21,1±0,9
11.	PVC/17	OCGP/2/KB/O	99,1±0,4	60,1±0,6	1,393±0,003	21,5±0,6	240±8	16,1±0,1	25,0±1,1
12.	PVC/18	OCGP/3/O/KB	98,8±0,6	60,7±1,8	1,395±0,001	21,6±0,4	190±3	12,4±1,3	21,3±0,8

Objaśnienia: TS – wytrzymałość na rozciąganie; EB – wydłużenie przy zerwaniu

Próbki PVC/10-12 zawierające bioplastyfikator na bazie kwasu octowego po pierwszym etapie syntezy oznaczono odpowiednio jako: OCGP/1, OCGP/2 i OCGP/3. Pomimo bardzo podobnego składu tych estrów, właściwości kompozytów PVC z ich udziałem znacząco różnią się od siebie. Spośród tych trzech kompozytów najlepsze właściwości mechaniczne wykazuje próbka PVC/11 zawierająca plastyfikator OCGP/2. Chociaż jej plastyczność jest mniejsza w porównaniu do próbek PVC zawierających plastyfikatory handlowe. Próbka ta charakteryzuje się także niską odpornością na migrację – ubytek plastyfikatora po 28 dniach wyniósł ponad 31%, jedynie próbka PVC zawierająca DEHT uzyskała gorszy wynik – 34%. Z kolei

próbka PVC/12 zawierająca plastyfikator OCGP/3 charakteryzuje się wysoką odpornością na migrację – ubytek plastyfikatora po 28 dniach wyniósł tylko nieco ponad 4%, lecz próbka ta była bardzo twarda i krucha, wydłużenie przy zerwaniu osiągnęło wartość 1%, co świadczy o tym, że plastyfikator ten nie uplastycznił PVC. Oczyszczanie bioplastyfikatora po pierwszym etapie syntezy (OCGP/3/O) wpłynęło na plastyczność kompozytu PVC/13. Zmniejszyła się twardość, gęstość, wytrzymałość na rozciąganie, natomiast zwiększyło się wydłużenie przy zerwaniu do 130%, a migracja plastyfikatora po 28 dniach osiągnęła wartość 17,3%. Jak wynika z przeprowadzonych badań aplikacyjnych, otrzymane estry kwasu octowego i glikolu propylenowego po pierwszym etapie syntezy nie zapewniają uplastycznienia PVC.

Dodatek kwasu bursztynowego w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora poprawił plastyczność kompozytów PVC zawierających otrzymaną w ten sposób kompozycję estrów. Zwiększyło się ich wydłużenie przy zerwaniu, a równocześnie zmniejszyła wytrzymałość na rozciąganie. Włączenie kwasu bursztynowego do struktury chemicznej bioplastyfikatora wpłynęło także na migrację plastyfikatora. Pozwoliło zmniejszyć ubytek plastyfikatora zarówno po 7, jak i 28 dniach. Kompozyt PVC/14 zawierający bioplastyfikator OCGP/1/KB (gr. -COOH : gr. -OH = 1,0 : 1,0) charakteryzował się najmniejszym ubytkiem masy plastyfikatora spośród kompozytów PVC/14-18, a mianowicie ubytek masy plastyfikatora po 7 dniach wyniósł 5%, natomiast po 28 dniach 10%. Otrzymany kompozyt charakteryzował się wydłużeniem przy zerwaniu na poziomie 190% i wytrzymałością na rozciąganie na poziomie 29 MPa. Dla kompozytu PVC/16 zawierającego bioplastyfikator OCGP/2/KB (gr. -COOH : gr. -OH = 0,8 : 1,0) otrzymano zbliżone wartości wydłużenia przy zerwaniu i wytrzymałości na rozciąganie, odpowiednio 200% i 28 MPa, natomiast w tym przypadku ubytek masy plastyfikatora po 7 i 28 dniach był dwukrotnie większy w porównaniu do PVC/14 i wyniósł odpowiednio 13% i 21%. Dla kompozytu PVC/18, zawierającego bioplastyfikator OCGP/3/O/KB (gr. -COOH : gr. -OH = 0,6 : 1,0) otrzymano praktycznie takie same wartości ubytku masy plastyfikatora zarówno po 7, jak i 28 dniach, a także podobną wartość wydłużenia przy zerwaniu (190%). Natomiast zaobserwowano mniejszą wartość wytrzymałości na rozciąganie, wynoszącą 22 MPa w porównaniu do PVC/16.

Badano także wpływ procesu oczyszczania poszczególnych otrzymanych estrów na ich efektywność jako plastyfikatorów PVC. W tym celu porównano kompozyty PVC/14 i PVC/15 oraz PVC/16 i PVC/17, gdzie do PVC/15 użyto oczyszczonego bioplastyfikatora OCGP/1/KB oznaczonego jako OCGP/1/KB/O, a do PVC/17 użyto oczyszczonego bioplastyfikatora





































OCGP/2/KB oznaczonego jako OCGP/2/KB/O. Stwierdzono, że zastosowana metoda oczyszczania wyżej wymienionych próbek wpłynęła na właściwości kompozytów PVC do których je wprowadzono. W obydwu przypadkach nastąpiła poprawa ich plastyczności, poprzez zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu do wartości 230-240% i zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie do wartości 21 MPa. Natomiast odporność na migrację się zmniejszyła i ubytek plastyfikatora po 28 dniach zwiększył się z 10% na 16% dla PVC/15 oraz z 21% na 25% dla PVC/17.

Wszystkie kompozyty zawierające bioplastyfikator na bazie kwasu octowego PVC/10-18 charakteryzują się dużo większą gęstością ok. 1,4 g/cm³ oraz twardością Shore'a A ok. 99 ShA, w porównaniu do kompozytów PVC zawierających plastyfikatory handlowe DINP, DEHP oraz DEHT, gdzie gęstość tych kompozytów wynosi ok. 1,3 g/cm³, a twardość ok. 90 ShA. Ze względu na wysokie wartości twardości w skali Shore'a A dla kompozytów PVC/10-18 oznaczono dla nich także twardość w skali Shore'a D, która w zależności od próbki mieściła się w zakresie 49-72 ShD. Najbardziej zbliżone właściwości mechaniczne do kompozytów PVC zawierających plastyfikatory DINP, DEHP lub DEHT otrzymano dla PVC/15 i PVC/17 przy zachowaniu ich dużej twardości i gęstości. Natomiast kompozyt PVC/15 charakteryzował się dodatkowo mniejszą migracją po 7 i 28 dniach (10% i 16%), nie tylko od PVC/17 (16% i 25%), ale także od PVC/DINP (17% i 22%), PVC/DEHP (17% i 22%) i PVC/DEHT (21% i 34%).

Wygląd i barwa materiału również stanowią jedne z kluczowych parametrów determinujących jakość plastyfikowanego PVC z uwagi na kluczowe kierunki jego zastosowania (np.: rury, kształtki itp.). W Tab. 18 przedstawiono wygląd kompozytów PVC bezpośrednio przed rozpoczęciem badania ubytku masy plastyfikatora (0 dni), po 7 dniach badania oraz po 28 dniach badania. Można zauważyć, że próbki plastyfikowane komercyjnymi plastyfikatorami (DINP, DEHP i DEHT) zdecydowanie zmieniły swoją barwę po badaniu migracji. Próbki przed badaniem migracji były pomarańczowe, po 7 dniach stawały się różowe, natomiast po 28 dniach ciemnofioletowe, co opisano szczegółowo w podpunkcie 5.3.1. Kompozyty PVC/10-18 przygotowane z syntetyzowanymi bioplastyfikatorami na bazie kwasu octowego (wariant 2), początkowo miały kolor jasnożółty/żółty, który był zdecydowanie jaśniejszy w porównaniu do próbek PVC z plastyfikatorami handlowymi, a także w porównaniu do kompozytów PVC/6-9 zawierających bioplastyfikator na bazie kwasu oleinowego (wariant 1). Jedynie próbka PVC/12 zawierająca bioplastyfikator OCGP/3, jeszcze przed badaniem migracji posiadała niejednorodne ciemne smugi, co poprzez oczyszczenie bioplastyfikatora

zostało wyeliminowane. Po 28 dniach badania migracji próbki z serii PVC/10-18 nieznacznie zmieniły swój odcień, co świadczy o niewielkiej degradacji termicznej PVC mimo, że dla niektórych próbek zaobserwowano migrację na poziomie 20% i większą.

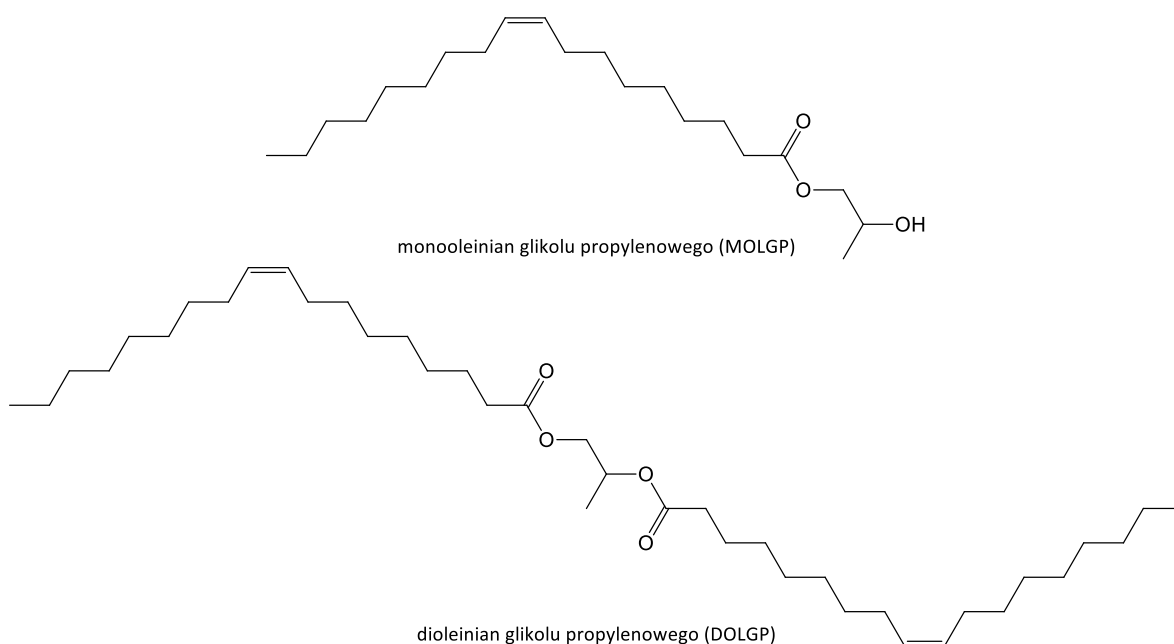
Tab. 18 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/DINP, PVC/DEHP, PVC/DEHT oraz PVC/10-18.

Migracja	PVC/DINP	PVC/DEHP	PVC/DEHT	PVC/10	PVC/11	PVC/12
0 dni						
7 dni						
28 dni						
Migracja	PVC/13	PVC/14	PVC/15	PVC/16	PVC/17	PVC/18
0 dni						
7 dni						
28 dni						

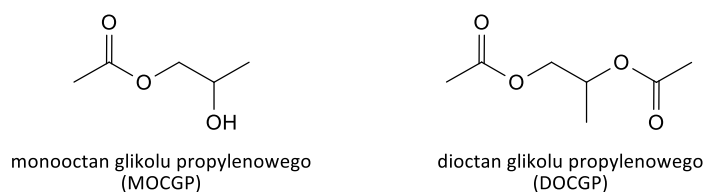
5.3.3. Wybór bioplastyfikatora o najlepszych właściwościach użytkowych do dalszych badań

Zarówno zsyntetyzowane epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 1), jak i estry kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 2) wyprodukowano z odnawialnych, przyjaznych dla środowiska, biodegradowalnych oraz łatwo dostępnych surowców. Synteza bioplastyfikatora wariant 1 na bazie kwasu oleinowego przebiegała w trzech etapach, natomiast bioplastyfikatora wariant 2 na bazie kwasu octowego w dwóch etapach.

W obu przypadkach pierwszy etap syntezy stanowiła reakcja estryfikacji kwasu oleinowego lub kwasu octowego z glikolem propylenowym, a otrzymane głównie mono- i diestry różniły się znacząco pod względem budowy chemicznej. Użyty kwas oleinowy to jednonienasycony kwas tłuszczowy, w którym wiązanie podwójne o konfiguracji *cis* znajduje się na 9 miejscu od końca łańcucha węglowego. W miejscu podwójnego wiązania cząsteczka kwasu oleinowego zagina się, przyjmując kształt przypominający literę V. Dlatego otrzymane estry z kwasem oleinowym stanowią duże ($M_{MOLGP} = 340 \text{ g/mol}$, $M_{DOLGP} = 605 \text{ g/mol}$), rozgałęzione cząsteczki o długim łańcuchu węglowodorowym (Rys. 49). Natomiast kwas octowy jest to jednowęglowy kwas karboksylowy i otrzymane estry z jego udziałem stanowią małe ($M_{MOCGP} = 118 \text{ g/mol}$, $M_{DOCGP} = 160 \text{ g/mol}$) nierozgałęzione cząsteczki (Rys. 50).



Rys. 49 Struktura chemiczna monooleinianu i dioleinianu glikolu propylenowego (kwas oleinowy w konfiguracji *cis*).



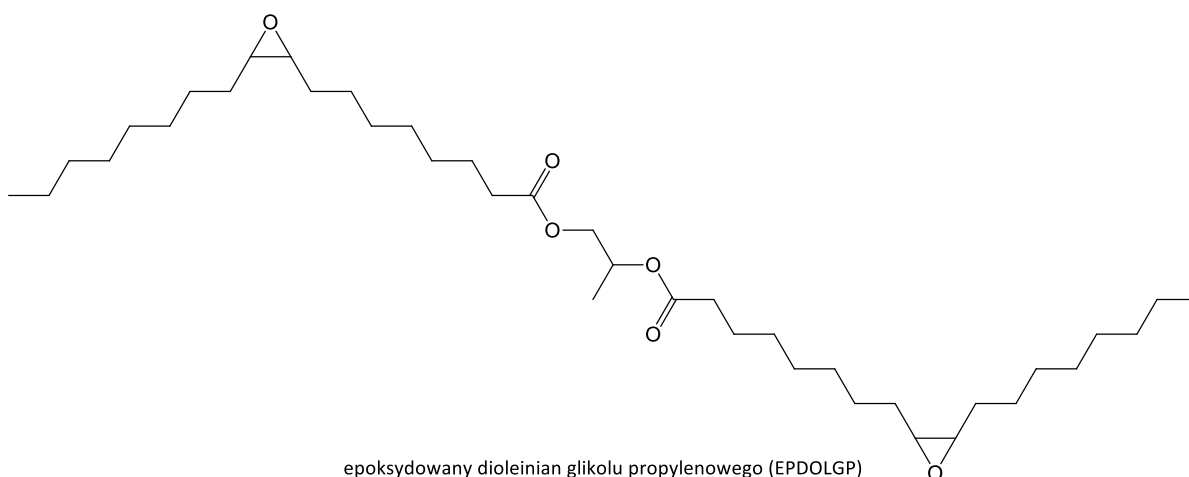
Rys. 50 Struktura chemiczna monoacetanu i diacetanu glikolu propylenowego.

Wyniki badań aplikacyjnych pokazały, że po pierwszym etapie syntezy, estry kwasu oleinowego są niekompatybilne z PVC. Stosując estry kwasu octowego udało się otrzymać kompozyt PVC, lecz jego właściwości były dalekie od pożądanych. Wynika to z różnic w budowie tych estrów i zawartości polarnych grup (karbonylowe, hydroksylowe) w ich strukturze, które mogą oddziaływać z matrycą polimerową. Bioplastyfikatory na bazie kwasu

octowego charakteryzuje się znacznie mniejszymi rozmiarami cząsteczek co ułatwia mu wnikanie pomiędzy łańcuchy polimerowe PVC i ułatwia formowanie interakcji z PVC.

W drugim etapie syntezy bioplastyfikatora zarówno na bazie kwasu oleinowego, jak i kwasu octowego do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono kwas bursztynowy. Pozwoliło to otrzymać mieszaninę estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego/octowego i glikolu propylenowego. W przypadku bioplastyfikatora na bazie kwasu oleinowego wprowadzenie kwasu bursztynowego do jego struktury miało niewielki wpływ na jego predyspozycje do plastyfikacji PVC. W dalszym ciągu bioplastyfikator ten był niekompatybilny z matrycą polimerową i nie udało się otrzymać kompozytu PVC z jego udziałem. Natomiast w przypadku bioplastyfikatora na bazie kwasu octowego wprowadzenie kwasu bursztynowego do jego struktury pozwoliło otrzymać kompozyty PVC o niskiej migracji, lecz nadal mało elastyczne i twarde. Dopiero przeprowadzenie procesu oczyszczania tego bioplastyfikatora pozwoliło zbliżyć się właściwościami mechanicznymi kompozytów PVC otrzymanych z jego udziałem do kompozytów PVC z plastyfikatorami handlowymi jak DINP czy DEHP. Lecz skutkowało to również zwiększeniem migracji o kilka procent.

Natomiast bioplastyfikator na bazie kwasu oleinowego po trzecim etapie syntezy wykazał bardzo dobrą kompatybilność z PVC, a uzyskane z jego udziałem kompozyty PVC wykazywały właściwości elastycznego PVC. Wynika to z przeprowadzonego procesu epoksydacji, podczas którego podwójne wiązanie w kwasie oleinowym jest przekształcane w pierścień oksiranowy. Konfiguracja *cis* podwójnego wiązania pozostaje niezmieniona, natomiast jest przekształcana w bardziej sztywną i trójwymiarową strukturę pierścienia epoksydowego (Rys. 51) [124,181]. Wprowadzone pierścienie oksiranowe do struktury estrów są zdolne do tworzenia wiązań kowalencyjnych z PVC, zwiększając jego odporność na migrację i stabilność termiczną. Kompozyty PVC zawierające ten bioplastyfikator charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi i były zdecydowanie bardziej odporne na migrację niż kompozyty zawierające plastyfikator ftalanowy, taki jak DINP czy DEHP.



Rys. 51 Struktura chemiczna epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego (kwas oleinowy w konfiguracji *cis*).

Porównując epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego z estrami kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego to te pierwsze wykazały lepszą efektywność w uplastycznianiu PVC, a otrzymane wyniki badań aplikacyjnych są bardzo obiecujące. Bioplastyfikator ten może potencjalnie zastąpić plastyfikatory na bazie ropy naftowej wykorzystywane obecnie do uplastyczniania PVC. Dlatego w dalszej części pracy badania skupią się na poszerzeniu charakterystyki otrzymanych epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego. Przeprowadzona zostanie optymalizacja drugiego i trzeciego etapu syntezy tego plastyfikatora. Zaplanowano także dobór ilości plastyfikatora w mieszankach PVC oraz opracowane zostaną warunki jego przetwarzania (temperatura i czas żelowania mieszanek dry-blend).

5.4. Bioplastyfikator wariant 1 – epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego

5.4.1. Dobór ilości bioplastyfikatora wariant 1 w kompozytach PVC

Spośród zbadanych w podpunkcie 5.3 bioplastyfikatorów, jako najbardziej efektywny bioplastyfikator PVC wytypowano epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego. W dalszej części pracy skoncentrowano się na optymalizacji ich syntezy oraz scharakteryzowano ich skład i właściwości fizykochemiczne wykonując analizy GC, FTIR, TGA oraz określono ich lepkość, gęstość itp. Następnie zweryfikowano kompatybilność i skuteczność plastyfikacji otrzymanego bioplastyfikatora

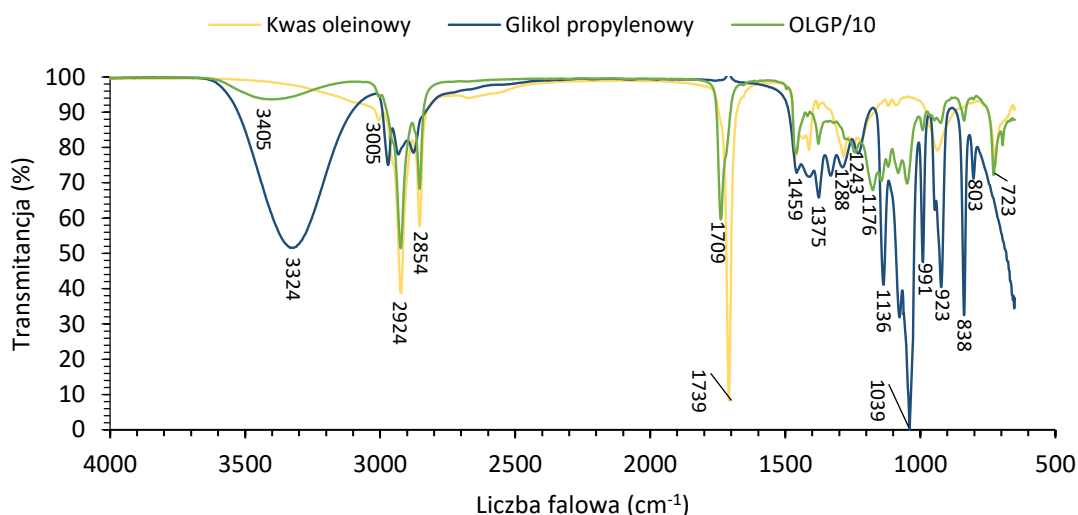
z PVC. Dla porównania w analogicznych formulacjach i w analogicznych warunkach przetwórstwa PVC zbadano również działanie uplastyczniające tradycyjnych plastyfikatorów ftalanowych, takich jak DEHP i DINP. Kompozyty PVC przygotowano w trzech wariantach, różniących się ilością zastosowanego plastyfikatora. Celem tych prac było wyznaczenie optymalnej ilości plastyfikatora w kompozytach PVC. Zbadano wpływ rodzaju, jak i ilości plastyfikatora na właściwości użytkowe, takie jak właściwości mechaniczne, twardość, gęstość i migracja dla próbek elastycznego PVC. Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopiśmie Polymers [182].

5.4.1.1. Charakterystyka bioplastyfikatora

Plastyfikatory przygotowano w trzech etapach. W pierwszym etapie przeprowadzono estryfikację glikolu propylenowego kwasem oleinowym w celu uzyskania jak największej ilości monooleinianu glikolu propylenowego (MOLGP). Otrzymaną w ten sposób mieszaninę estrów w drugim etapie syntezy poddano estryfikacji z kwasem bursztynowym, której celem było uzyskanie jak najwyższej zawartości estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego. W tym celu zsyntetyzowano cztery próbki plastyfikatora różniące się stosunkiem grup $-COOH$ (pochodzących od kwasu bursztynowego) do grup $-OH$ (pochodzących od glikolu propylenowego i monoestru glikolu propylenowego). Zbadano następujące stosunki molowe grup $-COOH$ do grup $-OH$ tj. 0,7 : 1,0; 0,6 : 1,0; 0,5 : 1,0; i 0,4 : 1,0. Ilość kwasu bursztynowego obliczono na podstawie danych przedstawionych w Tab. 19 dla produktu pierwszego etapu syntezy - OLGP/10, zgodnie z wymienionymi wyżej proporcjami.

5.4.1.1.1. Chromatografia gazowa i spektroskopia FTIR

Produkty estryfikacji po pierwszym (OLGP/10), jak i drugim (OLGP/10/KB/1-4) etapie syntezy plastyfikatora analizowano za pomocą chromatografii gazowej GC/MS i GC/FID, a ich składy chemiczne przedstawiono w Tab. 19. Mieszaninę reakcyjną po pierwszym etapie syntezy analizowano także za pomocą techniki FTIR, a uzyskane widmo przedstawiono na Rys. 52.



Rys. 52 Widma FTIR surowców (kwasu oleinowego i glikolu propylenowego) oraz produktu pierwszego etapu syntezy – próbka OLGP/10.

Pierwszym potwierdzeniem dla przebiegu reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasem oleinowym było przesunięcie piku drgań rozciągających C=O przy 1709 cm^{-1} w kwasie oleinowym do 1739 cm^{-1} w produkcie reakcji (Rys. 52). Silne pasmo absorpcji przy 1739 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań rozciągających C=O w estrach. Na tworzenie wiązania estrowego w produktach pierwszego etapu syntezy wskazuje również obecność pasma absorpcji przy 1176 cm^{-1} odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązania C-O w grupie estrowej. Na widmach FTIR produktu pierwszego etapu syntezy (OLGP/10) obecne było również pasmo absorpcji przy 3405 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym grupy -OH. Jego obecność była oczekiwana, ponieważ głównym produktem syntezy jest MOLGP. Jednak intensywność tego pasma była znacznie niższa w porównaniu z pasmem absorpcji odpowiadającym drganiom rozciągającym grupy -OH przy 3324 cm^{-1} na widmach FTIR glikolu propylenowego. Widma FTIR zarówno kwasu oleinowego, jak i produktu pierwszego etapu (OLGP/10) wykazały pasma absorpcji odpowiednio przy 3005 cm^{-1} i przy 3004 cm^{-1} , które odpowiadają drganiom rozciągającym i drganiom deformacyjnym C-H w nienasyconych wiązaniach -HC=CH-. Pasma te były widoczne, ponieważ do syntezy wykorzystano jednonienasycony kwas tłuszczowy.

Tab. 19 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1, którego użyto w celu doboru ilości plastyfikatora w kompozytach PVC (próbki OLGP/10 oraz OLGP/10/KB/1-4) oznaczony metodą GC/FID.

Oznaczenie próby	OLGP/10	OLGP/10/KB/			
		1	2	3	4
Stosunek molowy gr. -COOH : gr. -OH (mol : mol)	-	0,3 : 1,0	0,5 : 1,0	0,7 : 1,0	0,9 : 1,0
Stężenie katalizatora (% m/m)	0,2	0,2			
Czas syntezy (h)	6	4	4	5	6
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	1,5	3,3	10,5	26,9	36,1
GP (% m/m)	10,4	3,1	2,1	0,6	0,3
KB (% m/m)	-	0,0	0,1	0,2	0,3
Estry KBGP (% m/m)	-	3,5	4,1	2,5	1,9
OL (% m/m)	0,7	1,5	5,7	4,3	8,8
MOLGP (% m/m)	58,4	38,2	22,1	21,4	9,3
DOLGP (% m/m)	25,0	36,3	27,3	34,6	26,2
Estry KBOLGP (% m/m)	-	11,6	12,0	15,2	14,8
Składniki nietlotne (% m/m)	-	2,0	22,9	18,0	36,0
Inne (% m/m)	5,5	3,8	3,7	3,3	2,4

Zidentyfikowane składniki mieszaniny poreakcyjnej w Tab. 19 zestawiono według ich czasów retencji na chromatogramie GC/FID. Planując badania wzięto pod uwagę, że reakcja estryfikacji nie jest selektywna i w otrzymanych produktach estryfikacji, oprócz spodziewanych monoestrów kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (MOLGP), w pewnych ilościach obecne będą również diestry kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (DOLGP). Mieszanina reakcyjna OLGP/10 zawierała 58,4% m/m MOLGP, 25,0% m/m DOLGP, a także 10,4% m/m nieprzereagowanego GP i 0,7% m/m nieprzereagowanego OL. Wydajność tej reakcji wyniosła 67,8%. Składniki opisane jako inne to m.in. lotne składniki o średniej i dużej masie cząsteczkowej występujące w okolicach czasów retencji mono- i diestrów OL i GP. Są to najprawdopodobniej odpowiednio mono- i diestry kwasów tłuszczowych innych niż kwasu oleinowego i glikolu propylenowego. Ich obecność wynika z faktu, że do syntezy użyto kwasu oleinowego o czystości min. 90,0%.

Obecność DOLGP w mieszaninie reakcyjnej może być korzystne pod kątem zastosowania finalnego produktu jako plastyfikatora PVC. Związek ten, charakteryzuje się symetryczną, rozgałęzioną strukturą z długim łańcuchem węglowodorowym po każdej stronie, a w wyniku przeprowadzenia reakcji epoksydacji w trzecim etapie syntezy, wprowadzone zostaną do jego łańcuchów węglowodorowych pierścienie oksiranowe (Rys. 51). Struktura ta może działać jako skuteczny plastyfikator PVC i stanowić cenny składnik końcowej mieszaniny

plastyfikatora. Analogicznie jak epoksydowane diestry kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (EPDOLGP) [178].

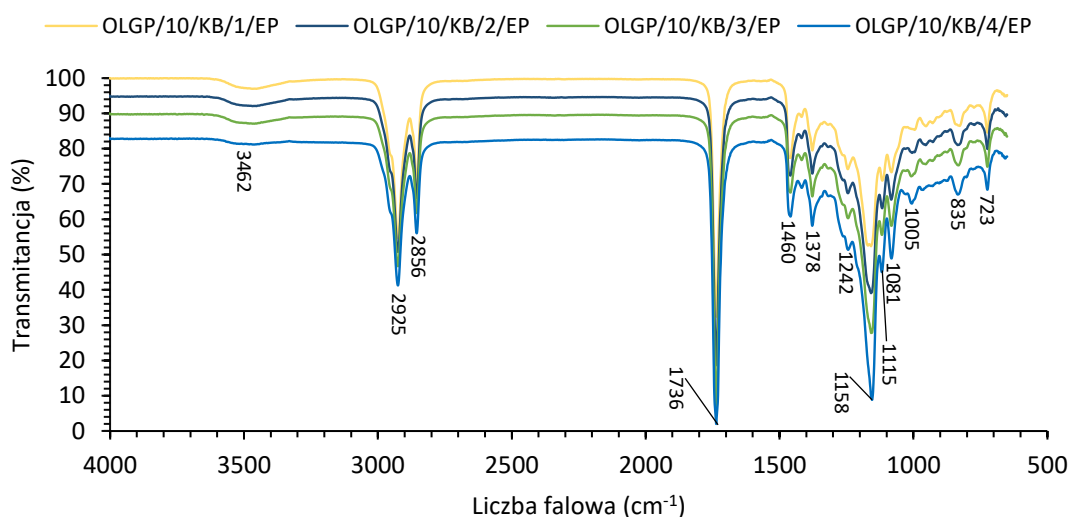
Dane przedstawione w Tab. 19 wskazują, że dodany w drugim etapie syntezy KB prawie w całości uległ reakcji. W zależności od wariantu syntezy, jego zawartość we produktach reakcji uzyskanych w poszczególnych warunkach syntezy była niska: 0,0% m/m (OLGP/10/KB/1), 0,1% m/m (OLGP/10/KB/2), 0,2% m/m (OLGP/10/KB/3) oraz 0,3% m/m (OLGP/10/KB/4). Ilość KB wprowadzonego do mieszaniny reakcyjnej miała wyraźny wpływ na skład chemiczny otrzymanych produktów. Im większa ilość KB została użyta, tym mniej nieprzereagowanego GP pozostało w mieszaninie poreakcyjnej. W próbce OLGP/10/KB/1, gdzie do syntezy zastosowano najmniejszą ilość KB, GP wynosiła 3,1% m/m. Natomiast w próbce OLGP/10/KB/4, gdzie do syntezy zastosowano największą ilość KB, zawartość GP wynosiła tylko 0,3% m/m. Ilość wprowadzonego KB wpłynęła również na zawartość mono- i diestrów kwasu oleinowego (MOLGP i DOLGP). W próbce OLGP/10/KB/1 zawartość MOLGP wynosiła 38,2% m/m, a DOLGP 36,3% m/m. Natomiast w próbce OLGP/10/KB/4, te wartości wynosiły odpowiednio 9,3% m/m i 26,2% m/m.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że tak jak to opisano w podpunkcie 5.1.2 w zastosowanych warunkach syntezy MOLGP reaguje KB w procesie estryfikacji. Jednak istnieje także możliwość, że MOLGP i DOLGP ulegają reakcji transestryfikacji z KB. Wysoka zawartość wolnego kwasu oleinowego w próbkach, na przykład 8,8% m/m w próbce OLGP/10/KB/4 lub 4,3% m/m w próbce OLGP/10/KB/3, potwierdza tę hipotezę.

Głównym celem tego etapu syntezy było otrzymanie estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (KBOLGP), których całkowita zawartość wynosiła odpowiednio dla poszczególnych wariantów 11,6% m/m (OLGP/10/KB/1), 12,0% m/m (OLGP/10/KB/2), 15,2% m/m (OLGP/10/KB/3) i 14,0% m/m (OLGP/10/KB/4). Są to wartości zbliżone do tych uzyskanych w podpunkcie 5.1.2 (14,2-16,8% m/m), co może świadczyć o powtarzalności tej syntezy. W opisywanych wariantach uzyskano również duże zawartości składników nielotnych, które scharakteryzowano jako oligoestry GP i KB. Im wyższa ilość KB użytego w syntezie, tym wyższa była zawartość składników nielotnych: 2,0% m/m (OLGP/10/KB/1), 22,9% m/m (OLGP/10/KB/2), 18,0% m/m (OLGP/10/KB/3) i 36,0% m/m (OLGP/10/KB/4).

Trzeci etap syntezy stanowiła reakcja epoksydacji, którą przeprowadzono dla każdej próbki bioplastyfikatora w taki sam sposób, utleniając wiązania nienasycone pochodzące od kwasu oleinowego, kwasem nadmanganowym, tak jak to opisano w podpunkcie 5.1.3. analogicznie jak we wcześniejszych etapach niniejszej rozprawy założono, że skład mieszaniny po trzecim etapie nie uległ zmianie, a utlenione zostały jedynie wiązania nienasycone. Zostało to potwierdzone oznaczeniem liczby epoksydowej, oraz liczby kwasowej których wyniki przedstawiono w Tab. 20.

Struktury otrzymanych estrów po drugim (OLGP/10/KB/1-4) i trzecim (OLGP/10/KB/1-4/EP) etapie syntezy zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii w podczerwieni, uzyskane widma FTIR przedstawiono odpowiednio na Rys. 53.



Rys. 53 Widma FTIR produktów trzeciego etapu syntezy – próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.

Widma FT-IR wszystkich otrzymanych plastyfikatorów (OLGP/10/KB/1-4/EP) były analogiczne, co jest zrozumiałe, gdyż poszczególne próbki różniły się jedynie ilością KB dodanego w drugim etapie syntezy. Na widmach FT-IR próbek OLGP/10/KB/1-4/EP, przy 1736 cm^{-1} występowało silne pasmo absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym podwójnego wiązania karbonylowego (C=O) w grupie estrowej, przy 1158 cm^{-1} występowało silne pasmo absorpcji pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-O w grupie estrowej, natomiast pasmo przy 1081 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C-O-CH₂- w grupie estrowej. Potwierdza to, że we wszystkich przeprowadzonych syntezach przebiegła reakcja estryfikacji. Przy 2925 cm^{-1} i 2856 cm^{-1} obecne były pasma drgań rozciągających C-H, a przy 1460 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} i 723 cm^{-1} pojawiły się pasma drgań deformacyjnych C-H, wskazujące na łańcuchy węglowodorowe. Obecność drgań rozciągających wiązania C-O

odpowiadającego grupie oksiranowej przy 835 cm^{-1} i brak drgań deformacyjnych w nienasyconym wiązaniu -HC=CH- (które występowały przy 3004 cm^{-1} w próbce OLGP/10 po pierwszym etapie syntezy) wskazuje, że reakcja epoksydacji zakończyła się sukcesem dla wszystkich zsyntetyzowanych próbek. Widma FTIR wykazały również słabe drgania rozciągające grupy O-H. Obecność tego pasma odpowiada grupom hydroksylowym w nieprzereagowanym GP oraz w otrzymanych monoestrach glikolu propylenowego, których obecność została również potwierdzona z zastosowaniem metody GC.

5.4.1.1.2. Właściwości fizykochemiczne

Wybrane parametry zsyntetyzowanych epoksydowanych estrów mieszanych kwasu bursztynowego, glikolu propylenowego i kwasu oleinowego (EPKBOLGP) oznaczone metodami analizy klasycznej przedstawiono w Tab. 20.

Tab. 20 Charakterystyka bioplastyfikatora wariant 1 po trzecim etapie syntezy (próbki OLGP/10/KB/1-4/EP).

Oznaczenie próby	OLGP/10/KB/			
	1/EP	2/EP	3/EP	4/EP
Stosunek molowy gr. -COOH : gr. -OH (mol : mol)	0,3 : 1,0	0,5 : 1,0	0,7 : 1,0	0,9 : 1,0
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	2,9	6,4	14,4	29,4
Liczba epoksydowa (mol/100 g)	0,26	0,21	0,17	0,15
Liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	103,0	94,0	95,4	59,9
Liczba jodowa (g I_2 /100 g)	2,8	1,9	1,1	2,0
Liczba zmydlania (mg KOH/g)	221	249	265	297
Liczba estrowa (mg KOH/g)	218	243	251	268
Zawartość wody (% m/m)	0,15	0,09	0,10	0,09

Wszystkie zsyntetyzowane plastyfikatory charakteryzują się niską liczbą jodową w zakresie 1,1-2,8 g I_2 /100 g, co wskazuje na niską zawartość wiązań nienasyconych w poszczególnych próbkach. Jest to związane z utworzeniem pierścieni oksiranowych w miejscu wiązań nienasyconych w cząsteczce kwasu oleinowego w wyniku procesu epoksydacji. Obecność pierścieni oksiranowych w strukturze zsyntetyzowanych plastyfikatorów potwierdza również liczba epoksydowa, której wartości wyniosły 0,15-0,26 mol/100 g. Zauważono, że wraz ze wzrostem ilości dodanego kwasu bursztynowego liczba epoksydowa maleje. Gdy do syntezy bioplastyfikatorów użyto najmniejszej ilości kwasu bursztynowego (OLGP/10/KB/1), liczba epoksydowa wynosiła 0,26 mol/100 g, natomiast gdy użyto największej ilości kwasu bursztynowego (OLGP/10/KB/4), wynik wyniósł 0,15 mol/100 g. Dla pozostałych dwóch wariantów były to wartości na poziomie 0,21 mol/100 g dla OLGP/10/KB/2 i 0,17 mol/100 g dla OLGP/10/KB/3. Może to wynikać ze zmniejszenia ilości

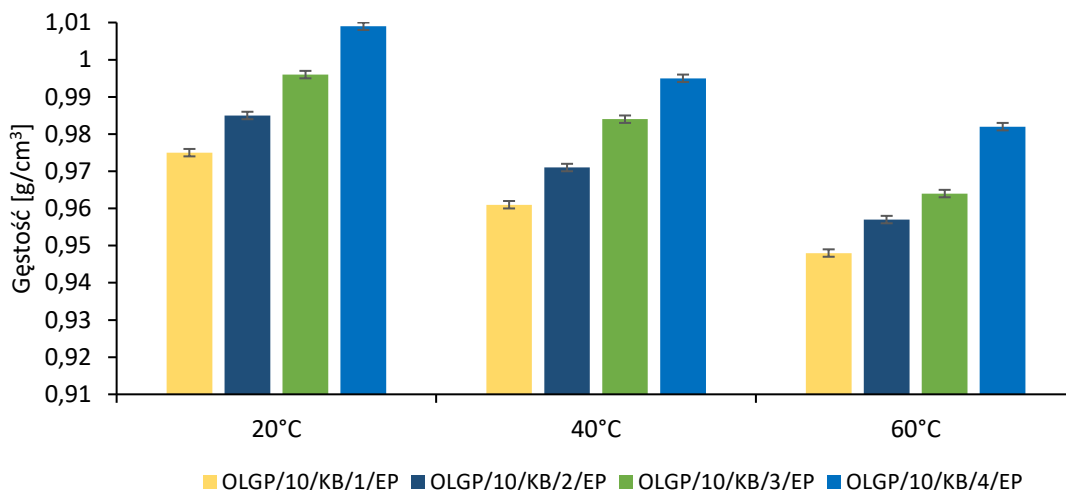
cząsteczek pochodzących od kwasu oleinowego przypadających na całą mieszaninę wytworzonych estrów. Odwrotną zależność zaobserwowano dla wyników liczby kwasowej - wraz ze wzrostem dodatku kwasu bursztynowego wzrastała również liczba kwasowa. Odpowiednio dla OLGP/10/KB/1 wynosiła ona 2,9 mg KOH/g, a dla OLGP/10/KB/4 29,4 mg KOH/g.

W warunkach syntezy kwas bursztynowy może ulegać nie tylko reakcji estryfikacji, ale także reakcji transestryfikacji (podstawienie kwasu oleinowego). Wartość liczby kwasowej powiązana jest więc nie tylko z ilością nieprzereagowanego KB, ale również z zawartością wolnego kwasu oleinowego, który został uwolniony z cząsteczek estrów w wyniku reakcji transestryfikacji. W wyniku czego liczba kwasowa produktu jest tym wyższa, im większa ilość KB została użyta. Dla stosunku molowego grup -COOH do grup -OH jak 0,9 do 1,0 wartość liczby kwasowej wynosi aż 29,4 mol/100g (próbka OLGP/10/KB/4). Z drugiej strony, wartości liczby hydroksylowej, powiązane z zawartością wolnych grup hydroksylowych w cząsteczkach GP i jego monoestrów dla próbek OLGP/10/KB/1, OLGP/10/KB/2 i OLGP/10/KB/3 wynoszą odpowiednio 103,0 mg KOH/g, 94,0 mg KOH/g i 95,4 mg KOH/g. Podczas gdy dla próbki OLGP/10/KB/4 liczba hydroksylowa osiągnęła znacznie niższą wartość 59,9 mg KOH/g, co wskazuje na znacznie niższą zawartość nieprzereagowanej grupy hydroksylowej i wyższą konwersję MOLGP. Jest to zbieżne z wynikami uzyskanymi z analizy liczby estrowej (Tab. 20). Próbka OLGP/10/KB/4 charakteryzuje się najwyższą wartością liczby estrowej wynoszącą 268 mg KOH/g. Dla pozostałych próbek liczba estrowa jest niższa: 251 mg KOH/g (OLGP/10/KB/3), 243 mg KOH/g (OLGP/10/KB/2) i 218 mg KOH/g (OLGP/10/KB/1). Wszystkie zsyntetyzowane bioplastyfikatory charakteryzowały się niską zawartością wody, poniżej 0,15% m/m.

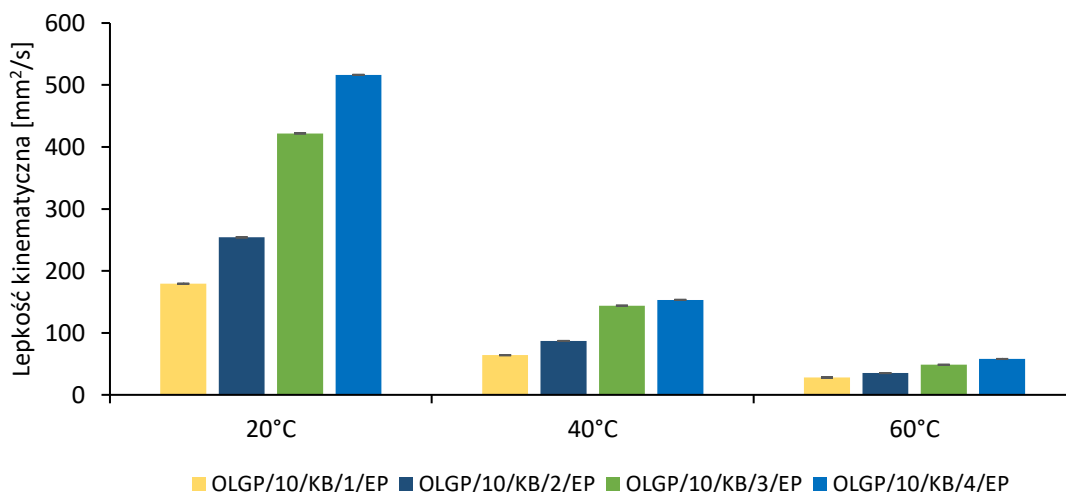
W wielu zastosowaniach parametry lepkości i gęstości plastyfikatora mają ogromne znaczenie. W związku z tym dla zsyntetyzowanych epoksydowanych bioplastyfikatorów oznaczono gęstość i lepkość kinematyczną w temperaturze 20°C, 40°C i 60°C. Wyniki przedstawiono w formie wykresów. Na Rys. 54 przedstawiono gęstość, natomiast na Rys. 55 przedstawiono lepkość kinematyczną dla czterech otrzymanych bioplastyfikatorów (wariant 1) po trzecim etapie syntezy tj. próbek OLGP/10/KB/1-4/EP badanych w trzech różnych temperaturach.

Wraz ze wzrostem temperatury gęstość i lepkość maleją. Dodatkowo można zauważyć tendencję, że dla próbki OLGP/10/KB/1, gdzie użyto najmniej KB, wartości gęstości i lepkości kinematycznej dla każdej z badanych temperatur są najniższe. Wraz ze wzrostem ilości

dodanego KB, wartości gęstości jak i lepkości kinematycznej odpowiednio wzrastają. W temperaturze pokojowej (20°C) gęstość bioplastyfikatora OLGP/10/KB/1/EP wynosi 0,975 g/cm³, a jego lepkość kinematyczna wynosi 179,3 mm²/s, podczas gdy gęstość bioplastyfikatora OLGP/10/KB/4/EP wynosi 1,009 g/cm³, a jego lepkość kinematyczna ma wartość 516,4 mm²/s. Oznacza to, że zmieniając stosunek molowy grup -COOH pochodzących z KB do grup -OH pochodzących z GP i MOLGP, można modyfikować gęstość i lepkość syntetyzowanych bioplastyfikatorów.



Rys. 54 Gęstość w temperaturze 20, 40 i 60°C bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.

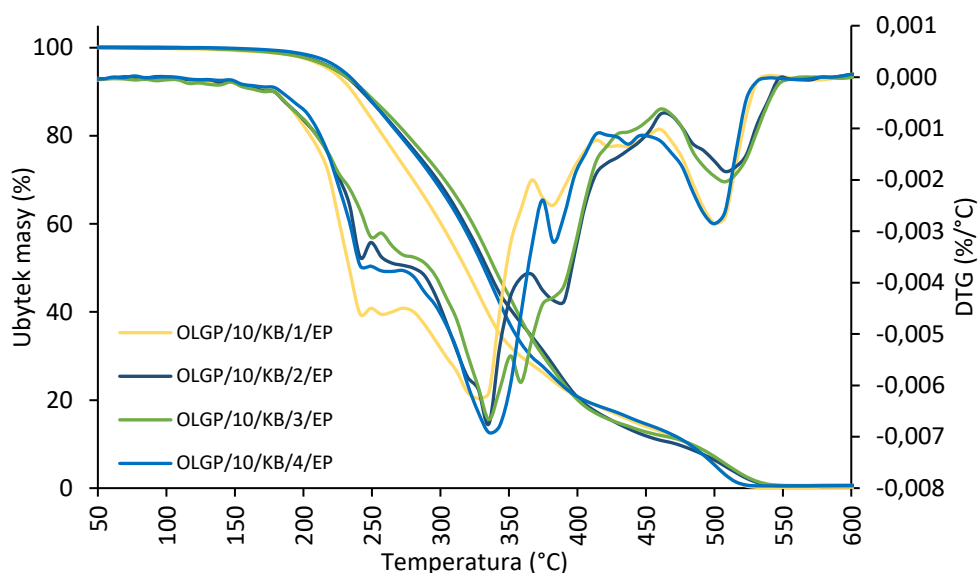


Rys. 55 Lepkość kinematyczna w temperaturze 20, 40 i 60°C bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.

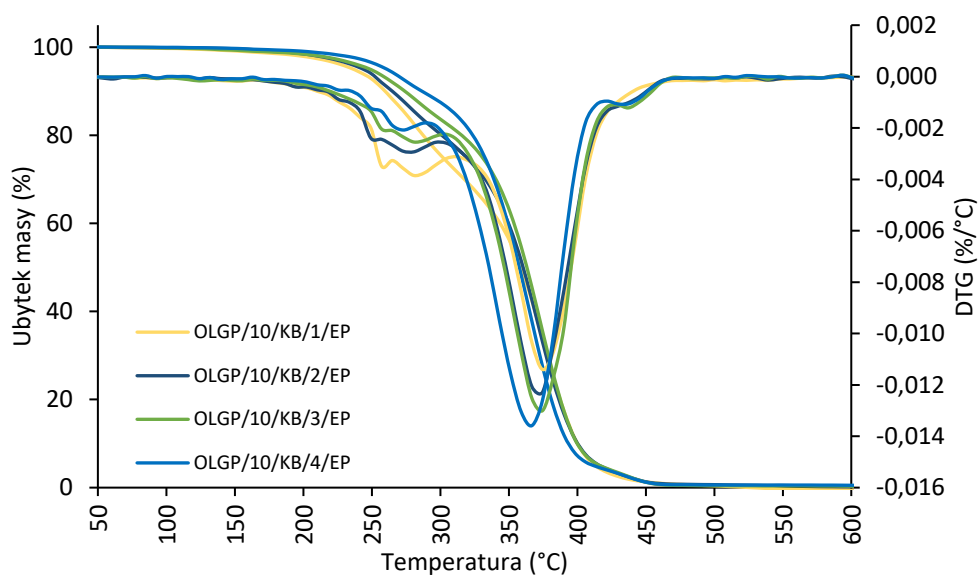
5.4.1.1.3. Właściwości termiczne

Jednym z istotnych czynników decydujących o właściwościach użytkowych epoksydowanych estrów mieszanych jest ich stabilność termiczna i termooksydacyjna. Degradację termiczną otrzymanych plastyfikatorów i czystego PVC badano w atmosferze inertyjnej (azot) i w atmosferze utleniającej (powietrze). Krzywe TG i DTG przedstawiono na Rys. 56 i Rys. 57. Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej, takie jak temperatura odpowiadająca 5% ubytku masy ($T_d^{5\%}$), temperatura odpowiadająca 10% ubytku masy ($T_d^{10\%}$), temperatura odpowiadająca 90% ubytku masy ($T_d^{90\%}$) i maksymalna temperatura rozkładu wyrażona jako temperatura ekstrapolowanego szczytu piku krzywej DTG dla głównego etapu ubytku masy (T_{peak}) przedstawiono w Tab. 21.

Rozkład otrzymanych epoksydowanych estrów mieszanych przebiega w kilku etapach, o czym świadczy złożony przebieg krzywych TG. Wszystkie próbki wykazywały wieloetapowy proces degradacji termicznej charakteryzujący się dwoma odrębnymi etapami ubytku masy i wykazywały zbliżone właściwości termiczne. Jednak początkowa degradacja (ubytek masy 5% i 10%) wyraźnie różnicowała próbki. Stwierdzono, że próbka OLGP/10/KB/1 charakteryzowała się najniższą stabilnością termiczną w porównaniu z pozostałymi plastyfikatorami, a próbka OLGP/10/KB/4 wykazywała najwyższą stabilność. Parametry $T_d^{5\%}$ i $T_d^{10\%}$ wykazywały tendencję wzrostową od próbki OLGP/10/KB/1 do próbki OLGP/10/KB/4, zarówno w atmosferze azotu, jak i powietrza. Sugeruje to, że próbka OLGP/10/KB/4 zawierała najmniejszą ilość składników o niskiej masie cząsteczkowej. Co więcej, plastyfikator OLGP/10/KB/4 uległ szybkiemu, całkowitemu rozkładowi w wysokich temperaturach, nie generując pozostałości, co potwierdza najniższa wartość parametru $T_d^{90\%}$. Najprawdopodobniej jest to związane z zawartością nielotnych składników w porównywanych próbkach (Tab. 19). Plastyfikator OLGP/10/KB/4 charakteryzował się najwyższą zawartością oligoestrów o wysokiej masie cząsteczkowej, które cechują się wysoką stabilnością termiczną i niską lotnością. Temperatury rozkładu samych plastyfikatorów są znacznie wyższe niż temperatura przetwarzania PVC (najczęściej zazwyczaj ok. 180°C), co sprawia, że mogą być z powodzeniem stosowane w produkcji elastycznego PVC.



Rys. 56 Krzywe TG i DTG w powietrzu dla bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.



Rys. 57 Krzywe TG i DTG w azocie dla bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.

Tab. 21 Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej bioplastyfikatora wariant 1 po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.

Oznaczenie próbki	$T_d^{5\%}$ (°C)	$T_d^{10\%}$ (°C)	$T_d^{90\%}$ (°C)	T_{peak} (°C)
Powietrze				
OLGP/10/KB/1/EP	219,6	236,1	481,5	330,7
OLGP/10/KB/2/EP	223,6	242,9	472,3	335,3
OLGP/10/KB/3/EP	223,1	245,3	483,2	336,5
OLGP/10/KB/4/EP	227,8	244,0	481,0	338,8
Azot				
OLGP/10/KB/1/EP	236,6	259,5	400,1	375,2
OLGP/10/KB/2/EP	243,7	265,0	400,2	372,2
OLGP/10/KB/3/EP	248,8	274,1	399,9	373,5
OLGP/10/KB/4/EP	261,1	286,6	393,5	366,2

5.4.1.2. Charakterystyka kompozytów PVC

Do otrzymania formulacji PVC użyto czterech otrzymanych w ramach niniejszej pracy bioplastyfikatorów (OLGP/10/KB/1-4/EP), które scharakteryzowano w podpunkcie 5.4.1.1. Porównawczo zastosowano także plastyfikatory ftalanowe dostępne handlowo DEHP i DINP. Zastosowano analogiczne warunki procesu otrzymywania mieszanek typu dry-blend, jak i procesu żelowania (180°C i 10 min) jak dla próbek opisanych w podpunkcie 5.3. Tym razem jednak oprócz kompozytów PVC zawierających 50 phr plastyfikatora, otrzymano także kompozyty zawierające 40 i 60 phr plastyfikatora. Kompozyty te otrzymane w trzech wariantach: A – 40 phr, B – 50 phr i C – 60 phr oznaczono jako PVC/19 – PVC/24 i zbadano pod kątem wpływu ilości oraz rodzaju plastyfikatora, na właściwości użytkowe PVC, takie jak właściwości mechaniczne, twardość, gęstość i migracja. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 22. Celem tych badań było zbadanie efektywności plastyfikacji oraz dobór odpowiedniego stężenia plastyfikatora do dalszych badań z PVC.

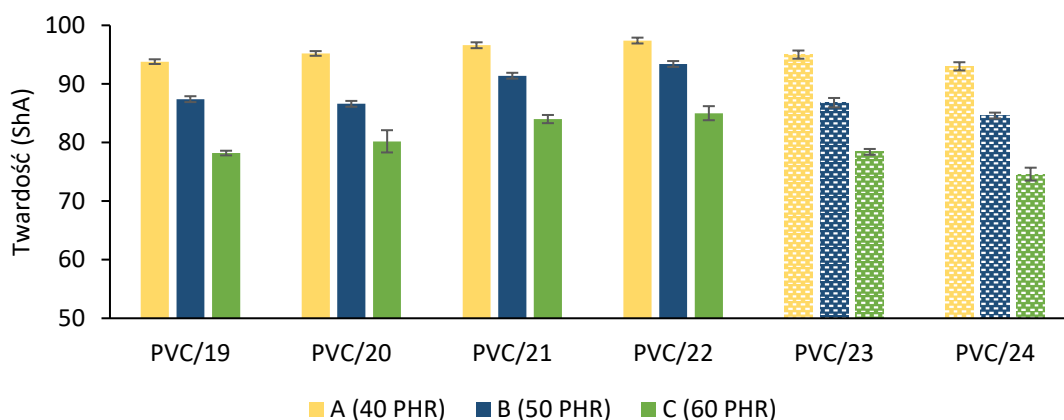
Tab. 22 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).

Lp.	Nazwa kompozytu PVC	Nazwa plastyfikatora	Twardość [ShA]	Gęstość [g/cm ³]	TS [MPa]	EB [%]	Migracja plastyfikatora [%]	
							po 7 dniach	po 28 dniach
1.	PVC/19.A	OLGP/10/KB/1/EP	93,8±0,4	1,315±0,002	22,4±0,6	230±8	4,6±0,0	6,3±0,2
2.	PVC/19.B		87,4±0,5	1,283±0,002	18,6±0,5	250±10	5,1±0,2	7,0±0,5
3.	PVC/19.C		78,2±0,4	1,249±0,002	15,9±0,4	290±4	5,5±0,0	7,7±0,5
4.	PVC/20.A	OLGP/10/KB/2/EP	95,2±0,4	1,322±0,001	22,4±0,4	220±5	4,0±0,2	5,9±0,2
5.	PVC/20.B		86,6±0,5	1,286±0,002	19,1±0,5	260±8	5,1±0,1	7,7±0,6
6.	PVC/20.C		80,2±1,9	1,251±0,012	16,3±0,3	290±9	5,3±0,2	8,4±1,0
7.	PVC/21.A	OLGP/10/KB/3/EP	96,6±0,5	1,326±0,002	22,9±0,4	220±6	4,4±0,1	7,8±0,3
8.	PVC/21.B		91,4±0,5	1,297±0,001	19,1±0,2	230±3	6,6±0,3	13,5±0,7
9.	PVC/21.C		84,0±0,7	1,267±0,004	16,0±0,6	270±11	9,2±0,2	17,9±0,1
10.	PVC/22.A	OLGP/10/KB/4/EP	97,4±0,5	1,335±0,002	22,9±0,8	190±8	2,5±0,2	4,6±0,2
11.	PVC/22.B		93,4±0,5	1,305±0,003	19,4±0,3	230±7	4,4±0,1	8,7±0,0
12.	PVC/22.C		85,0±1,2	1,274±0,003	15,7±0,2	250±5	6,5±0,1	15,2±0,8
13.	PVC/23.A	DINP	95,0±0,7	1,310±0,004	21,4±0,4	210±6	12,2±1,6	17,3±0,6
14.	PVC/23.B		86,8±0,8	1,278±0,002	18,5±0,4	250±6	17,3±0,2	21,1±0,7
15.	PVC/23.C		78,4±0,5	1,248±0,002	15,4±0,3	280±8	18,0±2,8	24,3±0,6
16.	PVC/24.A	DEHP	93,0±0,7	1,319±0,002	20,8±0,3	210±7	14,9±0,3	18,9±0,2
17.	PVC/24.B		84,6±0,5	1,289±0,001	17,9±0,3	250±5	19,0±0,6	22,6±0,5
18.	PVC/24.C		74,6±1,1	1,255±0,004	15,1±0,4	300±5	21,4±0,5	25,1±0,4

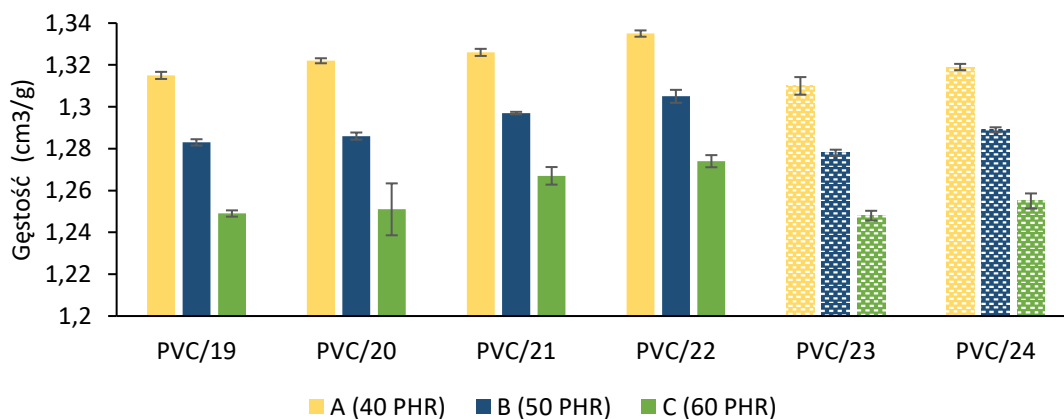
Objaśnienia: TS – wytrzymałość na rozciąganie; EB – wydłużenie przy zerwaniu

5.4.1.2.1. Twardość i gęstość

Zgodnie z wynikami przedstawionymi w Tab. 22, wszystkie kompozyty PVC dla danego stężenia plastyfikatora charakteryzowały się zbliżonymi wartościami gęstości, która wraz ze wzrostem stężenia plastyfikatora malała. Dla kompozytów z 40 phr plastyfikatora uzyskano gęstość na poziomie 1,31-1,34 g/cm³, dla kompozytów z 50 phr plastyfikatora odpowiednio 1,28-1,30 g/cm³, a dla kompozytów z 60 phr plastyfikatora w zakresie 1,25-1,27 g/cm³. Taką samą zależność zaobserwowano dla twardości tych kompozytów, uzyskując wyniki 93-97 ShA (40 phr), 85-93 ShA (50 phr), i 75-85 ShA (60 phr). Dla próbek zawierających zsyntetyzowane plastyfikatory OLGP/10/KB/1-4/EP zarówno w przypadku gęstości, jak i twardości zaobserwowano także nieznaczną tendencję wzrostową tych wartości wraz ze wzrostem stosunku molowego grup -COOH do grup -OH w drugim etapie syntezy. Jest to dobrze widoczne na Rys. 58 i Rys. 59. Wyniki twardości i gęstości okazały się być podobne dla wszystkich badanych plastyfikatorów, przez co można wnioskować, że otrzymane bioplastyfikatory wykazały taką samą efektywność jak dostępne komercyjnie plastyfikatory.



Rys. 58 Twardość kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).

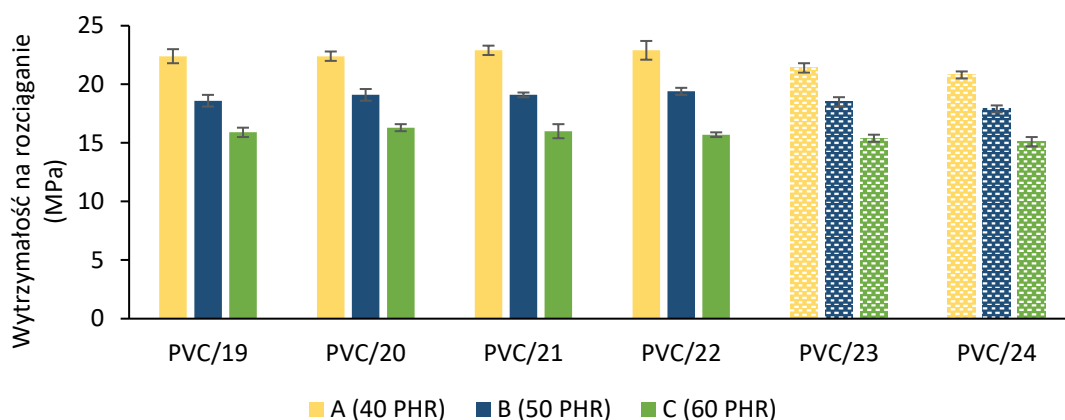


Rys. 59 Gęstość kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).

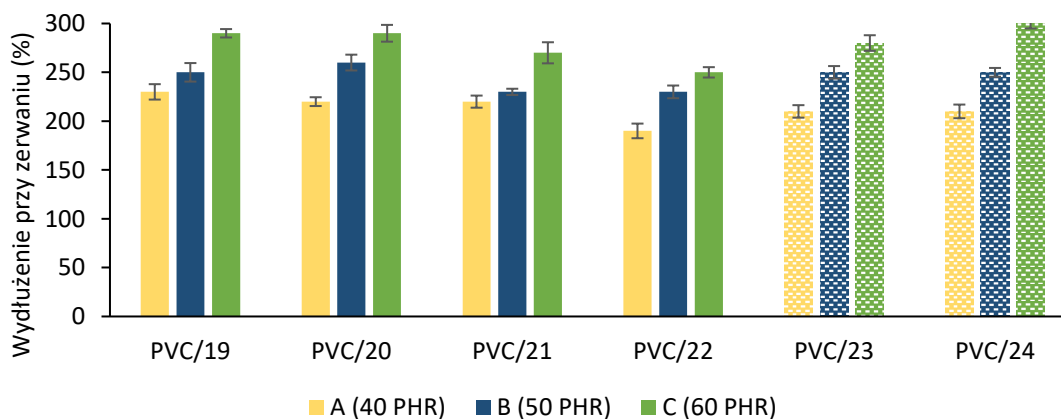
5.4.1.2.2. Właściwości mechaniczne

W celu zbadania wpływu dodatku plastyfikatora na ogólną wytrzymałość określono właściwości mechaniczne kompozytów PVC plastyfikowanych zsyntetyzowanymi i dostępnymi handlowo plastyfikatorami. Wytrzymałość na rozciąganie materiału zależy od polimeru jak i dodatków, tj. plastyfikatorów [183]. Z tego względu właściwość ta wraz z wydłużeniem przy zerwaniu jest dobrym sposobem oceny skuteczności plastyfikatorów. Uzyskane wyniki wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu przedstawiono szczegółowo w Tab. 22, natomiast na Rys. 60 i Rys. 61 zilustrowano główne trendy i zależności pomiędzy właściwościami badanych kompozytów. Próbki PVC/19, PVC/20, PVC/21 i PVC/22, które zawierały odpowiednio plastyfikator OLGP/10/KB/1/EP, OLGP/10/KB/2/EP, OLGP/10/KB/3/EP i OLGP/10/KB/4/EP charakteryzowały się najwyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie (ok. 23 MPa (40 phr), 19 MPa (50 phr) i 16 MPa (60 phr)) bez znaczących różnic między nimi. Próbki przygotowane z komercyjnymi plastyfikatorami, tj. DINP i DEHP, posiadały nieco niższe wartości wytrzymałości na rozciąganie (ok. 21 MPa (40 phr) i prawie bez różnicy dla wyższych zawartości plastyfikatora, tj. ok. 18 MPa (50 phr) i ok. 15 MPa (60 phr). Pokazuje to, że zsyntetyzowane bioplastyfikatory wykazują taką samą skuteczność w uplastycznianiu PVC jak plastyfikatory dostępne na rynku, a w niektórych przypadkach były nawet nieco bardziej efektywne. Na podstawie wyników przedstawionych na Rys. 61 zaobserwowano, że wszystkie próbki charakteryzowały się wartościami wydłużenia przy zerwaniu, które wynosiły ok. 215% (40 phr), 250% (50 phr) i 280% (60 phr). Nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy próbkami kompozytów PVC plastyfikowanych plastyfikatorami zsyntetyzowanymi i komercyjnymi. Te podobieństwa we właściwościach mechanicznych próbek wynikają z właściwości chemicznych plastyfikatorów zastosowanych w tym badaniu. Mianowicie ich interakcje z polimerem były podobne, a zatem ich skuteczność zgodnie z zastosowaną w pracy koncepcją była również podobna. Porównując wyniki wydłużenia przy zerwaniu do wyników wytrzymałości na rozciąganie, można zauważyć, że wzrost stężenia plastyfikatora powoduje zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu, ale jednocześnie obniża wytrzymałość na rozciąganie. Podobną zależność zaobserwowali Lindström i in. [41], którzy odnotowali ten sam efekt dla kompozytów PVC plastyfikowanych różnymi ilościami DEHP. Przyczyną tego zjawiska jest fakt, że wyższe stężenie plastyfikatora zwiększa elastyczność materiału, co pozwala osiągnąć większe wydłużenie, lecz kosztem wytrzymałości mechanicznej. Plastyfikator w większych ilościach osłabia siły międzycząsteczkowe w matrycy polimerowej, co prowadzi do obniżenia

wytrzymałości na rozciąganie. W efekcie, choć materiał staje się bardziej plastyczny i zdolny do większego wydłużenia przed zerwaniem, to staje się również mniej odporny na siły rozciągające.



Rys. 60 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).

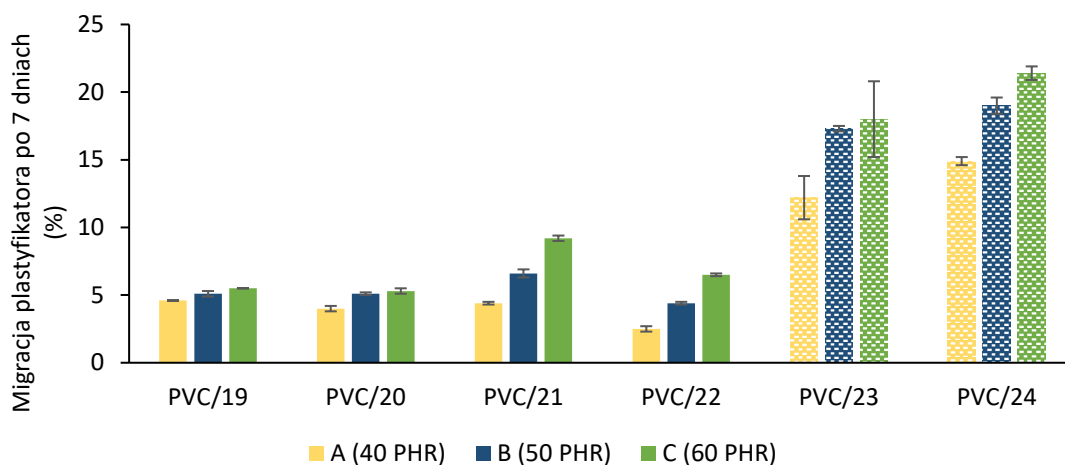


Rys. 61 Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).

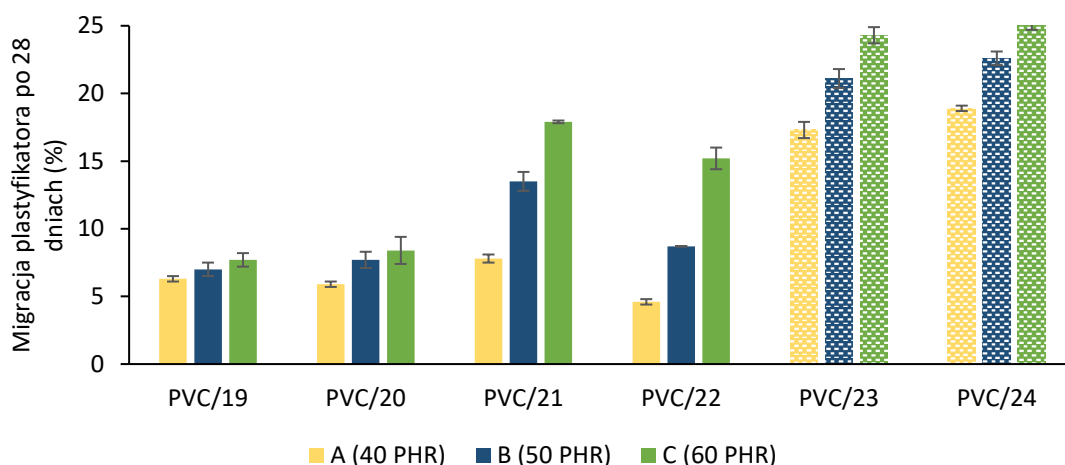
5.4.1.2.3. Migracja plastyfikatora

Skuteczność plastyfikatora zależy od masy cząsteczkowej plastyfikatora i obecności poszczególnych elementów struktury w cząsteczce, tj. grup polarnych, niepolarnych grup polaryzowalnych i niepolarnych grup niepolaryzowalnych [7]. Równowaga między polarnymi i niepolarnymi elementami struktury cząsteczek plastyfikatora ma również kluczowe znaczenie dla regulowania jego kompatybilności z PVC [20]. Szybkość dyfuzji plastyfikatora w matrycy polimerowej jest jednym z najważniejszych czynników decydujących o jego długofalowej skuteczności. Kluczowym objawem niestabilności plastyfikowanej próbki jest nadmierne i szybkie wypacanie plastyfikatora, prowadzące do pogorszenia właściwości mechanicznych polimeru [184]. W związku z tym przeprowadzono testy migracji plastyfikatora

po 7 i 28 dniach, których szczegółowe wyniki przedstawiono w Tab. 22, natomiast na Rys. 62 i Rys. 63 zilustrowano główne trendy i zależności pomiędzy badanymi kompozytami PVC.



Rys. 62 Migracja plastyfikatora po 7 dniach z kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).



Rys. 63 Migracja plastyfikatora po 28 dniach z kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).

Migracja wszystkich zsyntetyzowanych bioplastyfikatorów, zarówno po 7 jak i 28 dniach, była znacznie niższa niż w przypadku DINP i DEHP (średnio o ok. 70% niższa migracja dla każdej zawartości plastyfikatora). Co za tym idzie wszystkie otrzymane plastyfikatory charakteryzowały się wyższą odpornością na migrację niż plastyfikatory ftalanowe. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia plastyfikatora w kompozytach PVC, zwiększa się jego migracja z matrycy polimerowej. Dla 40 phr plastyfikatora najniższe wartości migracji zarówno po 7 i 28 dniach stwierdzono dla próbki PVC/22 zawierającej plastyfikator OLGP/10/KB/4/EP (2,5 i 4,6%), dla którego odnotowano najniższą wartość liczby epoksydowej (0,15 mol/100 g), ale najwyższą wartość liczby estrowej (268 mg KOH/g). Plastyfikator ten charakteryzował się również największą zawartością składników nielotnych. Z kolei najwyższą

wartość migracji po 7 i 28 dniach otrzymano dla próbki PVC/24 zawierającej plastyfikator DEHP (14,9 i 18,9%). Dla wszystkich otrzymanych plastyfikatorów dla stężeń 40 i 50 phr migracja po 7 dniach wynosi ok. 5%. Natomiast dla próbki PVC/21 zawierającej OLGP/10/KB/3/EP migracja po 7 dniach dla 50 phr wynosi już 6,6%, natomiast po 28 dniach wzrasta do 13,5%, gdzie dla reszty plastyfikatorów nie przekracza 9%. Dla kompozytów PVC/19 i PVC/20 nie zaobserwowano dużych różnic w migracji w zależności od stężenia plastyfikatora, natomiast dla kompozytów PVC/21 i PVC/22 te różnice już są znaczące. Migracja po 28 dniach próbki PVC/22 dla 40 phr była najniższa spośród wszystkich badanych kompozytów, natomiast dla 60 phr migracja była jedną z większych, osiągając wartość 15,2%.
























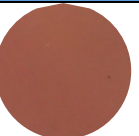







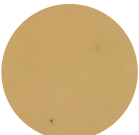








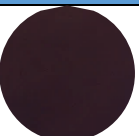
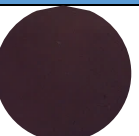







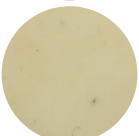




Niska migracja otrzymanych plastyfikatorów może być spowodowana silniejszymi interakcjami z matrycą polimerową niż w przypadku plastyfikatorów ftalanowych. Siły Van der Waalsa w postaci oddziaływań dipol-dipol występują między grupami polarnymi plastyfikatora, takimi jak karbonyl w wiązaniach estrowych i atomy chloru w matrycy PVC. Ponadto występują wiązania wodorowe między grupami karbonylowymi estru w plastyfikatorze a wodorem przyłączonym do węgla w pozycji α względem wiązań węgiel-chlor w PVC [40,41]. Drugim czynnikiem wpływającym na migrację plastyfikatora jest masa cząsteczkowa i lotność. Analizy GC i TG wyraźnie wykazały, że im większą ilość kwasu bursztynowego wprowadzono do syntezy, tym większa była ilość makrocząsteczkowych nielotnych składników w otrzymanych produktach. Składniki te to prawdopodobnie oligomery glikolu propylenowego i kwasu bursztynowego charakteryzujące się dużą ilością grup estrowych. Większe cząsteczki są trudniejsze do odparowania z matrycy polimerowej i dlatego migrują w mniejszym stopniu.

5.4.1.2.4. Barwa

Wygląd i barwa materiału stanowią kolejny z kluczowych parametrów wpływających na jakość produktu i jego atrakcyjność dla klienta. Jak pokazano na zdjęciach zamieszczonych w Tab. 23 wszystkie próbki otrzymanych kompozytów PVC/19-24 były jednorodne oraz miały lekko żółtawą barwę przechodzącą w ciemniejsze odcienie aż do pomarańczowego przy niższej zawartości plastyfikatora. Po badaniu migracji kompozyty PVC/23-24 plastyfikowane komercyjnymi plastyfikatorami (DINP i DEHP) zdecydowanie zmieniły barwę. Próbki te przed badaniem migracji charakteryzowały się barwą żółtą, po 7 dniach stały się różowo-bordowe w zależności od stężenia plastyfikatora, natomiast po 28 dniach stały się ciemnofioletowe. Im większe było stężenie plastyfikatora tym kompozyty PVC wykazywały jaśniejszą barwę.

W przypadku kompozytów PVC/19-22, gdzie zastosowano zsyntetyzowane plastyfikatory ich barwa prawie w ogóle nie uległa zmianie. Tak jak to już wcześniej opisano w podpunkcie 5.3.1, zmiana barwy materiału jest związana z degradacją PVC, której nie zaobserwowano w przypadku kompozytów PVC/19-22 zawierających plastyfikatory OLGP/10/KB/1-4/EP.

Tab. 23 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem migracji – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).

Migracja 0 dni	PVC/19	PVC/20	PVC/21	PVC/22	PVC/23	PVC/24
A (40 phr)						
B (50 phr)						
C (60 phr)						
Migracja 7 dni	PVC/19	PVC/20	PVC/21	PVC/22	PVC/23	PVC/24
A (40 phr)						
B (50 phr)						
C (60 phr)						
Migracja 28 dni	PVC/19	PVC/20	PVC/21	PVC/22	PVC/23	PVC/24
A (40 phr)						
B (50 phr)						
C (60 phr)						

5.4.1.2.5. Podsumowanie

Uzyskane wyniki potwierdzają, że zaprojektowane, a następnie zsyntezowane z odnawialnych, przyjaznych dla środowiska, biodegradowalnych i łatwo dostępnych surowców epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego, są w pełni kompatybilne z PVC. Dodatkowo są równie efektywne w uplastycznianiu PVC jak plastyfikatory ftalanowe, takie jak DINP czy DEHP. Charakteryzują się przy tym znacznie niższą (aż o 70% mniejszą dla każdej zastosowanej ilości plastyfikatora) od nich migracją z matrycy polimerowej. Dzięki temu opracowane bioplastyfikatory wykazują się potencjałem do zastąpienia plastyfikatorów ftalanowych, opartych o surowce petrochemiczne.

Wyniki przeprowadzonych badań aplikacyjnych pokazują także, że stężenie plastyfikatora na poziomie 40 phr jest wystarczające do uzyskania elastycznych kompozytów PVC o dobrych właściwościach mechanicznych. Dlatego w dalszych badaniach kompozyty PVC były przygotowywane z 40 phr plastyfikatora.

5.4.2. Dobór warunków przetwórstwa kompozytów PVC

W poprzednich etapach badań opisanych w podpunkcie 5.4.1 otrzymano cztery warianty epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego, które otrzymano w skali ok. 200 g. Plastyfikatory te scharakteryzowano za pomocą metod GC/FID, GC/MS, FTIR, TGA oraz zbadano ich właściwości fizykochemiczne. W badaniach aplikacyjnych posłużyły one do wyznaczenia optymalnego stężenia plastyfikatora w kompozytach PVC. Ilość plastyfikatora jaką wyznaczono to 40 phr. Każdy z zsyntetyzowanych plastyfikatorów okazał się być skuteczny i efektywny w uplastycznianiu PVC. Kompozyt PVC z bioplastyfikatorem, w którym w drugim etapie syntezy zastosowano największy spośród badanych stosunek molowy grup -COOH do grup -OH tj. 0,9 : 1,0 okazał się najbardziej odporny na migrację. Z tego względu aby pozyskać materiał do dalszych badań nad optymalizacją procesu przetwórstwa PVC powtórzono syntezę bioplastyfikatora OLGP/10/KB/4/EP w większej skali ok. 600 g.

W tym podpunkcie skupiono się na określeniu optymalnych warunków plastyfikacji PVC przy zastosowaniu opracowanego bioplastyfikatora. Celem określenia możliwości zastąpienia ftalanów w badaniach tych zastosowano również komercyjny plastyfikator DEHP. Uzyskane rezultaty stały się przedmiotem artykułu opublikowanego w Journal of Applied

Polymer Science [185]. PVC poddano obróbce z dodatkiem 40 phr plastyfikatora. Analizowano wpływ temperatury oraz optymalnego czasu żelowania na właściwości otrzymanych kompozytów PVC. Dla uzyskanych w ten sposób próbek PVC określono właściwości mechaniczne i migrację plastyfikatora. Dodatkowo rozszerzono charakterystykę tych próbek o analizę TG, DSC (wyznaczenie T_g), FTIR oraz zbadano barwę przed i po wykonaniu oznaczenia migracji plastyfikatora. Natomiast dla zsyntetyzowanego bioplastyfikatora określono także jego biodegradację.

5.4.2.1. Charakterystyka bioplastyfikatora

Dla realizacji prac dotyczących badania wpływu warunków przetwórstwa kompozytów PVC poprzez określenie temperatury i czasu żelowania, otrzymano epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego. W tym celu zastosowano parametry syntezy i proporcje reagentów ustalone w podpunktach 5.1 i 5.4.1, gdzie w drugim etapie syntezy zastosowano stosunek grup -COOH do grup -OH 0,9 : 1,0, zaś skalę reakcji zwiększono z ok. 200 g do ok. 600 g. Pełna charakterystyka zsyntetyzowanego plastyfikatora została szczegółowo opisana wcześniej w podpunkcie 5.4.1.1.

5.4.2.1.1. Chromatografia gazowa

Skład chemiczny bioplastyfikatora, który dedykowano do prac nad doбором warunków przetwórstwa kompozytów PVC zbadano za pomocą chromatografii gazowej (GC/FID). Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 24.

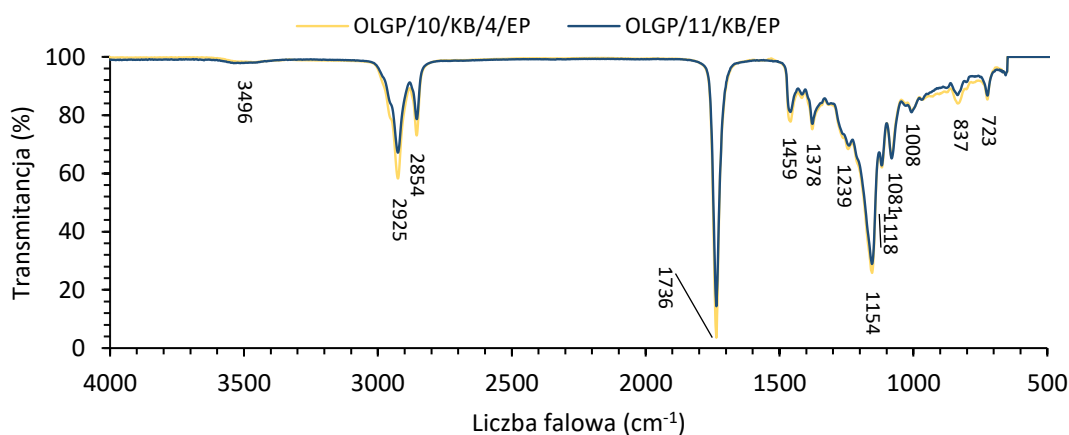
Tab. 24 Skład chemiczny produktów pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora, którego użyto do badań nad doбором warunków przetwórstwa kompozytów PVC.

Oznaczenie próby	I etap syntezy	II etap syntezy
	OLGP/11	OLGP/11/KB
Czas syntezy (h)	6	6
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	6,2	41,8
GP (% m/m)	11,0	0,3
KB (% m/m)	-	0,3
Estry KBGP (% m/m)	-	1,8
OL (% m/m)	3,1	9,3
MOLGP (% m/m)	55,6	8,6
DOLGP (% m/m)	25,4	23,9
Estry KBOLGP (% m/m)	-	14,0
Składniki nietlotne (% m/m)	-	38,9
Inne (% m/m)	4,9	2,9

W pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora otrzymano MOLGP i DOLGP w ilości odpowiednio 55,6% m/m i 25,4% m/m, a wydajność tej reakcji wyniosła 67,2%. Mieszanka reakcyjna po pierwszym etapie syntezy (OLGP/11) oprócz 3,1% m/m nieprzereagowanego OL zawierała również 11,0% m/m nieprzereagowanego GP. Zawartość GP po zakończonej syntezie w drugim etapie wyniosła jedynie 0,3% m/m, ponieważ składnik ten reaguje z dodanym w drugim etapie KB. W wyniku tej reakcji powstają nie tylko estry KBGP o stężeniu 1,8% m/m, ale najprawdopodobniej zachodzi tu również reakcja oligomeryzacji, prowadząca do powstania oligoestrów o stosunkowo dużej masie cząsteczkowej. Wskazuje na to wysoka zawartość składników nielotnych, która wyniosła 38,9% m/m. KB reaguje również z MOLGP, tworząc 14% m/m mieszanych estrów KBOLGP. W konsekwencji zawartość MOLGP w produkcie drugiego etapu syntezy zmniejszyła się do 8,6% m/m. Z drugiej strony, zawartość DOLGP w produkcie po drugim etapie syntezy wyniosła 23,9% m/m. KB dodany w drugim etapie praktycznie całkowicie przereagował, jego zawartość w mieszaninie poreakcyjnej wyniosła tylko 0,3% m/m. Porównując skład omawianego bioplastyfikatora OLGP/11/KB z jego odpowiednikiem w mniejszej skali (OLGP/10/KB/4), można zaobserwować niewielkie różnice w składzie, co może świadczyć o powtarzalności tej reakcji mimo trzykrotnego zwiększenia skali.

5.4.2.1.2. Spektroskopia FTIR

Na Rys. 64 przedstawiono widmo FTIR bioplastyfikatora OLGP/11/KB/EP oraz OLGP/10/KB/4/EP, które dodano porównawczo. Jak można zaobserwować widma wymienionych bioplastyfikatorów praktycznie w całości się nakładają, przez co interpretacja widma FTIR plastyfikatora OLGP/11/KB/EP będzie analogiczna jak w przypadku plastyfikatora OLGP/10/KB/4/EP, co zostało już opisane w podpunkcie 5.4.1.1.



Rys. 64 Widmo FTIR plastyfikatora OLGP/11/KB/EP i OLGP/10/KB/4/EP (porównawczo).

5.4.2.1.3. Właściwości chemiczne

W trzecim etapie przeprowadzono reakcję epoksydacji, celem utlenienia wiązań nienasyconych z utworzeniem pierścieni oksiranowych. Przebieg tej reakcji potwierdzono poprzez oznaczenie liczby epoksydowej i liczby jodowej produktu. Dodatkowo oznaczono najważniejsze właściwości chemiczne otrzymanych epoksydowanych estrów mieszanych tj.: liczbę kwasową, zmydlania, estrową, hydroksylową oraz zawartość wody, które przedstawiono w Tab. 25.

Tab. 25 Właściwości chemiczne bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy , którego użyto do badań nad doborem warunków przetwórstwa kompozytów PVC (próbka OLGP/11/KB/10/EP).

Oznaczenie próby	III etap syntezy
	OLGP/11/KB/EP
Stosunek molowy gr. -COOH : gr. -OH (mol : mol)	0,9 : 1,0
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	19,3±0,1
Liczba epoksydowa (mol/100 g)	0,13±0,02
Liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	61,0±1,0
Liczba jodowa (g I ₂ /100 g)	8,0±0,1
Liczba zmydlania (mg KOH/g)	318±1
Liczba estrowa (mg KOH/g)	299±1
Zawartość wody (% m/m)	0,22±0,01

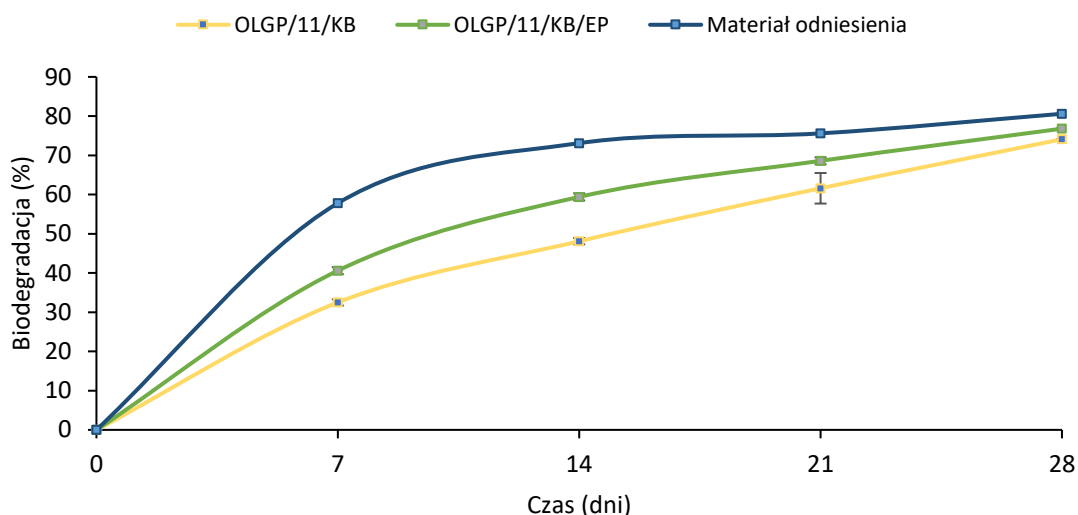
Potwierdzeniem dla utworzenia się pierścieni oksiranowych w strukturze estru jest wartość liczby epoksydowej, która wynosiła 0,13 mol/100 g. Ponadto skuteczność reakcji epoksydacji potwierdza również niska liczba jodowa produktu wynosząca 8,0 g I₂/100 g. Wskazuje to na niską zawartość wiązań nienasyconych pozostałych w łańcuchach węglowodorowych estrów kwasu oleinowego. Porównując te wartości do bioplastyfikatora OLGP/10/KB/4/EP, można zauważyć, że w mniejszej skali uzyskano nieznacznie wyższą liczbę epoksydową (0,15 mol/100 g) i niższą liczbę jodową (2,0 g I₂/100 g), co świadczy o tym, że proces epoksydacji w mniejszej skali jest bardziej efektywny m.in. ze względu na efektywniejsze mieszanie składników. Otrzymany bioplastyfikator charakteryzował się również stosunkowo niską liczbą kwasową wynoszącą 19,3 mg KOH/g i niską zawartością wody wynoszącą około 0,2% m/m. Odznaczał się również liczbą hydroksylową na poziomie 61,0 mg KOH/g (jest to powiązane z niską zawartością nieprzereagowanego GP) i wysoką liczbą estrową 299 mg KOH/g, co wskazuje na wysoką zawartość związków zawierających wiązanie estrowe w swojej strukturze.

5.4.2.1.4. Biodegradacja

Z uwagi na niebezpieczeństwo przedostawania się substancji takich jak plastyfikatory zawartych w materiałach polimerowych do środowiska naturalnego istnieje potrzeba zbadania ich biodegradowalności. Z tego względu charakterystykę bioplastyfikatora OLGP/11/KB/EP rozszerzono o analizę jego biodegradacji z zastosowaniem metody respirometrycznej. W Tab. 26 przedstawiono wyniki poboru tlenu dla zsyntetyzowanego bioplastyfikatora po drugim (OLGP/11/KB) i trzecim (OLGP/11/KB/EP) etapie syntezy, materiału odniesienia (glikol etylenowy) i ślepej próby (inokulum bakteryjne). Biodegradację bioplastyfikatora i materiału odniesienia obliczono na podstawie równań (2) i (3) zamieszczonych w podpunkcie 4.3.5, a wyniki przedstawiono na Rys. 65. Testy laboratoryjne biodegradacji tlenowej w środowisku wodnym wykazały wysoką biodegradowalność badanego bioplastyfikatora po drugim (OLGP/11/KB) i trzecim (OLGP/11/KB/EP) etapie syntezy porównywalną do glikolu etylenowego (po 28 dniach uzyskano 80,6%), który został użyty jako substancja odniesienia. W metodach respirometrycznych materiał jest uważany za biodegradowalny, jeśli ulega biodegradacji w co najmniej 60% po 28 dniach badania. W przypadku badanych substancji osiągnięto stopień biodegradacji 74,1% dla OLGP/11/KB i 76,8% dla OLGP/11/KB/EP, a więc zarówno bioplastyfikator jak i jego prekursor w syntezie można określić jako biodegradowalne. Można ponadto zauważyć że wprowadzenie grup epoksydowych sprzyja zwiększeniu szybkości biodegradacji.

Tab. 26 Wyniki badania podatności na biodegradację próbek OLGP/11/KB, OLGP/11/KB/EP oraz materiału odniesienia, obejmujące poboru tlenu (OU), biologicznego (BZT) i teoretycznego zapotrzebowania tlenu (TZT).

Oznaczenie próbki	Czas (dni)				
	0	7	14	21	28
OU (mg)					
OLGP/11/KB	0,0±0,0	85,8±2,0	133,5±2,1	170,0±9,9	200,0±4,2
OLGP/11/KB/EP	0,0±0,0	102,5±2,1	156,5±2,1	181,5±2,1	200,0±0,0
Materiał odniesienia	0,0	78,8	107,0	113,0	118,0
Próba kontrolna (ślepa)	0,0±0,0	4,2±2,0	12,7±6,0	15,5±5,9	14,1±8,0
BZT (mg O₂/mg)					
OLGP/11/KB	0	0,82	1,21	1,55	1,86
OLGP/11/KB/EP	0	0,98	1,44	1,66	1,86
Materiał odniesienia	0	0,75	0,94	0,98	1,04
TZT (mg O₂/mg)					
OLGP/11/KB	2,51				
OLGP/11/KB/EP	2,42				



Rys. 65 Biodegradacja plastyfikatora po drugim (OLGP/11/KB) i trzecim (OLGP/11/KB/EP) etapie syntezy oraz materiału odniesienia.

5.4.2.2. Charakterystyka kompozytów PVC

W celu uzyskania elastycznego PVC konieczne jest nie tylko stosowanie skutecznych plastyfikatorów, ale także dobór optymalnych parametrów plastyfikacji. Z tego względu, dla zastąpienia tradycyjnych plastyfikatorów bioplastyfikatorami przyjaznymi dla środowiska, należy również przeprowadzić optymalizację warunków żelowania PVC. Najważniejszymi parametrami przetwarzania PVC są temperatura żelowania w zakresie 150-200°C i czas żelowania [35]. Początkowo stosowano temperaturę żelowania 180°C i czas żelowania 10 min. Podjęto jednak prace w kierunku obniżenia temperatury i skrócenia czasu żelowania. Zmniejszenie tych parametrów znacznie obniży koszty produkcji plastyfikowanego PVC oraz dodatkowo skróci czas przebywania w wysokiej temperaturze, co pozytywnie wpłynie na ograniczenie degradacji PVC.

W tych badaniach mieszanki dry-blend zawierające zsyntetyzowany bioplastyfikator (OLGP/11/KB/EP) przetwarzano stosując następujące temperatury żelowania: 170, 180, 190 i 200°C. Zastosowano zoptymalizowany czas żelowania oraz dla porównania czas żelowania wynoszący 10 min – tak jak do tej pory, Zoptymalizowane czasy żelowania zostały określone w oparciu o metodę zaproponowaną przez HAAKE™ PolyLab™ QC i opisaną bardziej szczegółowo przez Bekker i in. [186] lub Jubsilp i in. [187]. Metoda ta opiera się na analizie zależności momentu obrotowego od czasu i pozwala określić czas, w którym dana próbka jest zżelowana, a proces można uznać za zakończony. W celach porównawczych dla każdego wyznaczonego wariantu temperatury i czasu żelowania wykonano także serię próbek PVC z plastyfikatorem DEHP.

Wszystkie próbki plastyfikowanego PVC zostały przygotowane z 40 phr plastyfikatora. Stosując badane warianty temperatury i czasu żelowania, uzyskano jednorodne próbki o barwie od jasnożółtej/beżowej do pomarańczowej dla obu plastyfikatorów. Szczegółowe wyniki właściwości mechanicznych jak i migracji plastyfikatora po 7 i 28 dniach przedstawiono w Tab. 27. Uzyskane rezultaty omówiono w kolejnych podrozdziałach.

Tab. 27 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/25-32 oraz PVC/25.P-32.P.

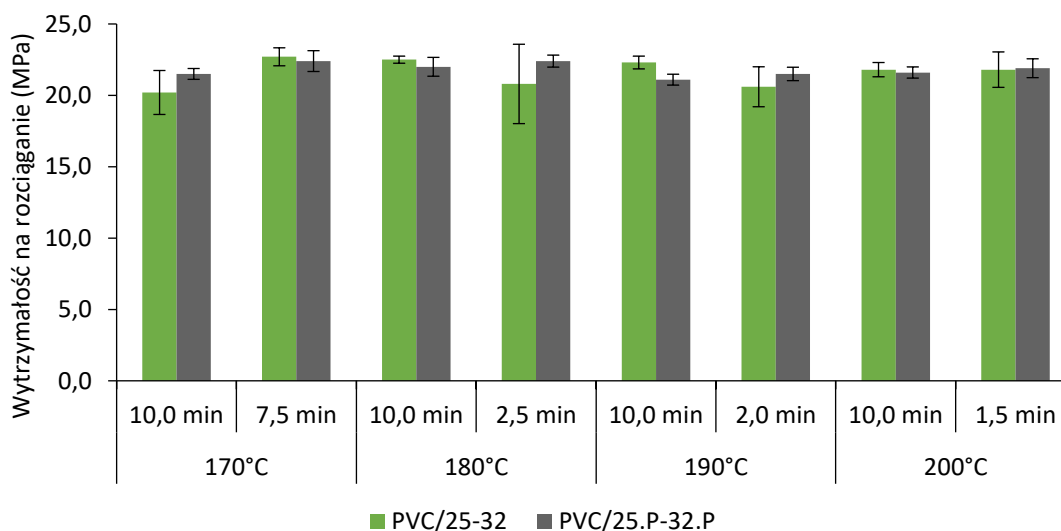
Lp.	Nazwa próbki PVC	Nazwa plastyfikatora	TS [MPa]	EB [%]	Migracja plastyfikatora po 7 dniach [%]	Migracja plastyfikatora po 28 dniach [%]
1.	PVC/25	OLGP/11/KB/EP	20,2±1,5	170±29	4,3±0,5	7,1±0,6
2..	PVC/25.P	DEHP	21,5±0,4	210±9	12,5±0,4	19,5±0,4
3..	PVC/26	OLGP/11/KB/EP	22,7±0,6	200±6	4,4±0,0	7,4±0,1
4..	PVC/26.P	DEHP	22,4±0,7	220±13	14,7±2,5	19,7±1,8
5..	PVC/27	OLGP/11/KB/EP	22,5±0,3	200±4	4,7±0,3	7,4±0,6
6..	PVC/27.P	DEHP	22,0±0,7	210±11	13,0±1,4	18,2±1,1
7..	PVC/28	OLGP/11/KB/EP	20,8±2,8	170±12	4,7±0,1	7,6±0,2
8..	PVC/28.P	DEHP	22,4±0,4	220±6	14,4±0,6	18,4±1,5
9..	PVC/29	OLGP/11/KB/EP	22,3±0,5	200±9	4,4±0,1	6,8±0,0
10..	PVC/29.P	DEHP	21,1±0,4	210±10	15,6±1,6	20,7±2,6
11.	PVC/30	OLGP/11/KB/EP	20,6±1,4	160±25	4,5±0,0	6,8±0,1
12.	PVC/30.P	DEHP	21,5±0,5	210±15	15,8±2,3	21,4±2,2
13.	PVC/31	OLGP/11/KB/EP	21,8±0,5	200±8	4,8±0,1	7,1±0,1
14.	PVC/31.P	DEHP	21,6±0,4	230±11	15,5±0,7	21,0±0,5
15.	PVC/32	OLGP/11/KB/EP	21,8±1,2	180±22	4,7±0,1	6,8±0,1
16.	PVC/32.P	DEHP	21,9±0,7	210±11	14,7±0,6	20,0±0,5

Objaśnienia: TS – wytrzymałość na rozciąganie; EB – wydłużenie przy zerwaniu

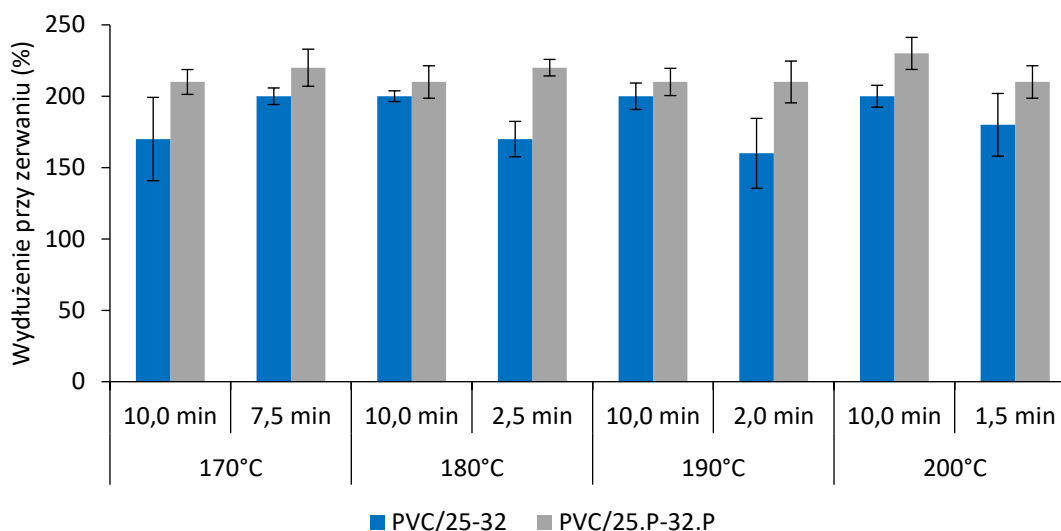
5.4.2.2.1. Właściwości mechaniczne

Wpływ zmiany warunków żelowania PVC na jego ogólną wytrzymałość, określono poprzez zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów PVC plastyfikowanych zsyntetyzowanym plastyfikatorem (OLGP/11/KB/EP) – próbki PVC/25-32 i dostępnym w handlu plastyfikatorem ftalanowym DEHP – próbki PVC/25.P-32.P. Określono wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu, a wyniki przedstawiono na Rys. 66 i Rys. 67. Najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie (ok. 23 MPa) uzyskano dla próbki PVC/26, która była przetwarzana w temperaturze 170°C przez 7,5 min oraz dla próbki PVC/27, którą żelowano w temperaturze 180°C przez 10,0 min. Nieco niższą wytrzymałość na rozciąganie (ok. 22 MPa) uzyskano dla próbek PVC/29 i PVC/31 przetwarzanych odpowiednio w 190 i 200°C przez 10,0 min. W przypadku temperatury 170°C, wydłużenie czasu żelowania do

10,0 min ma nieznacznie niekorzystny wpływ na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie i wynosi ona około 20 MPa (PVC/25). Ten sam efekt zaobserwowano dla temperatury 180 i 190°C, gdzie skrócenie czasu żelowania odpowiednio do 2,5 i 2,0 min obniżyło wytrzymałość na rozciąganie do około 21 MPa (PVC/28 i PVC/30). W temperaturze 200°C czas żelowania nie miał wpływu na wytrzymałość na rozciąganie, co zaobserwowano zarówno dla próbek PVC z zsyntetyzowanym plastyfikatorem jak i DEHP. Dla obu plastyfikatorów uzyskano wartość około 22 MPa, podobną zależność w swoich badaniach zaobserwowali również Fenollar i in. [57]. Dla wszystkich kompozytów PVC z DEHP odnotowano wytrzymałość na rozciąganie w zakresie 21-22 MPa. Dla każdej badanej temperatury skrócenie czasu żelowania spowodowało niewielki wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Podobne zależności zaobserwowano analizując wyniki wydłużenia przy zerwaniu. Dla próbki przetwarzanej w temperaturze 170°C przez 7,5 min (PVC/26) oraz próbek przetwarzanych w temperaturach 180, 190 i 200°C przez 10,0 min (PVC/27, PVC/29 i PVC/31), wydłużenie przy zerwaniu wyniosło 200%. Wydłużenie czasu żelowania do 10,0 min dla 170°C i skrócenie czasu żelowania dla temperatur 180, 190 i 200°C odpowiednio do 2,5, 2,0 i 1,5 min, powoduje zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu do 160-180%. W przeciwieństwie do tych wyników, dla próbek PVC z DEHP wydłużenie przy zerwaniu nie zależy od warunków przetwarzania PVC, uzyskując podobne wyniki w zakresie 210-230%.



Rys. 66 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC dla próbek PVC/25-32 i PVC/25.P-32.P



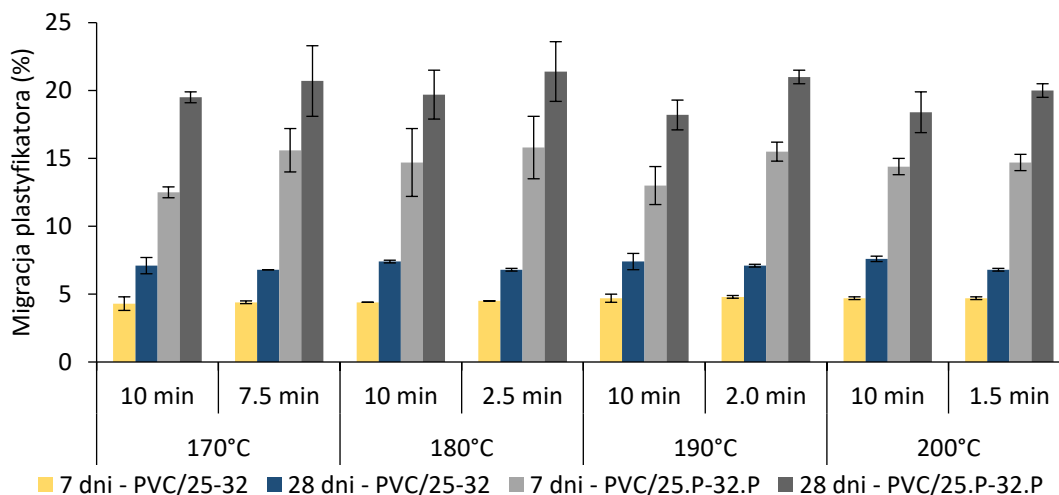
Rys. 67 Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC dla próbek PVC/25-32 i PVC/25.P-32.P

Nie zaobserwowano znaczących różnic we właściwościach mechanicznych pomiędzy badanymi plastyfikowanymi próbkami PVC. Zmiana warunków przetwarzania, głównie skrócenie czasu żelowania, ma większy wpływ na próbki plastyfikowane plastyfikatorem OLGP/11/KB/EP niż komercyjnym plastyfikatorem DEHP. Jednak skrócenie czasu przetwarzania PVC nie pogarsza znacząco właściwości mechanicznych. Dlatego też obniżenie temperatury i czasu przetwarzania może być korzystne ekonomicznie na poziomie przemysłowym dzięki oszczędności czasu i energii. Wpływ temperatury przetwarzania na właściwości mechaniczne plastyfikowanego PVC z epoksydowanym plastyfikatorem był również badany przez Dutta i in. [188], gdzie optymalne właściwości zostały osiągnięte przez próbki przetwarzane w temperaturze 200°C przez 10,0 min.

5.4.2.2.2. Migracja plastyfikatora

Zbadano również wpływ warunków żelowania PVC na migrację plastyfikatora z matrycy polimerowej. Rys. 68 przedstawia migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach badania w zależności od temperatury i czasu przetwarzania. Wyraźnie widać, że na kompozyty PVC zawierające zsyntetyzowany plastyfikator OLGP/11/KB/EP zmiana warunków przetwarzania nie ma żadnego wpływu, a skrócenie czasu żelowania nawet do 1,5 min w temperaturze 200°C pozwala uzyskać niską migrację plastyfikatora. W przypadku próbek PVC/25-32 uzyskuje się prawie stałe wartości migracji plastyfikatora, które wynoszą około 4,5% po 7 dniach i 7,1% po 28 dniach. Wskazuje to na dobrą absorpcję plastyfikatora i silne interakcje spęcznionych cząstek, które ograniczają mobilność i migrację plastyfikatora [57] niezależnie od temperatury

i czasu przetwarzania. Skrócenie czasu przetwarzania i temperatury żelowania za pomocą zsyntetyzowanego plastyfikatora nie wpływa na stabilność układu plastyfikator – polimer. Oznacza to, że PVC zachował swoje właściwości mimo zastosowania łagodniejszych warunków przetwarzania.



Rys. 68 Migracja plastyfikatora z kompozytów PVC po 7 i 28 dniach – próbki PVC/25-32 i PVC/25.P-32.P

Można zauważyć, że przy użyciu komercyjnego plastyfikatora próbki PVC (PVC/25.P-32.P) są znacznie mniej odporne na migrację niż próbki plastyfikowane OLGP/11/KB/EP. Ubytek plastyfikatora dla próbek PVC/25.P-32.P po 7 dniach wynosił średnio ok. 14,5%, a po 28 dniach ok. 19,9%. Wyniki te są 3 razy wyższe niż te uzyskane dla próbek PVC/25-32 zawierających zsyntetyzowany plastyfikator. W przypadku próbek PVC/25.P-32.P można również zaobserwować wpływ zmiany warunków przetwarzania PVC na migrację plastyfikatora. Dla każdego kompozytu PVC z DEHP skrócenie czasu żelowania wiązało się ze wzrostem migracji. Po 7 dniach badania, migracja zwiększyła się o 3,1%, a po 28 dniach o 1,2% dla 170°C, podczas gdy dla 200°C było to odpowiednio 0,3% i 1,6%. Podobną zależność wykazali Fenollar i in. [35], gdzie migracja plastyfikatora zmniejszała się wraz ze wzrostem czasu przetwarzania. Z drugiej strony, Dutta i in. [188] testowali różne ilości plastyfikatora do PVC przetwarzanego przez 10 min w temperaturach od 120°C do 200°C i zaobserwowali, że migracja zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury. Wyższe temperatury prawdopodobnie poprawiają interakcje między plastyfikatorem a matrycą PVC, zmniejszając w ten sposób migrację.

5.4.2.2.3. Właściwości termiczne

Przeprowadzono badania stabilności termicznej i termooksydacyjnej próbek czystego PVC, nieplastyfikowanego PVC (PVC/NP) z dodatkami (węglan wapnia i stabilizator termiczny Ca/Zn, bez plastyfikatora) i plastyfikowanego PVC. Krzywe TG uzyskane w atmosferze azotu i powietrza przedstawiono na Rys. 69. Analizowano następujące charakterystyczne parametry termiczne: temperaturę ekstrapolowanego początku pierwszego ubytku masy próbki (T_{onset}), która stanowi wskaźnik początkowej temperatury degradacji materiału. Maksymalne temperatury degradacji (T_{max1} i T_{max2}), które odpowiadają najwyższym temperaturom szybkości degradacji termicznej i zostały wyznaczone na podstawie krzywych DTG. Dane dotyczące właściwości termicznych kompozytów PVC zostały zestawione w Tab. 28. Poszczególne plastyfikowane kompozyty, zarówno z bioplastyfikatorem OLGP/11/KB/EP, jak i DEHP, nie różnią się znacząco pod względem właściwości termicznych, co potwierdzają pokrywające się krzywe TG. Wskazuje to na to, że jedynie rodzaj plastyfikatora wpływa na właściwości termiczne PVC, a nie warunki przetwarzania (tj. czas i temperatura żelowania). Krzywe TG wszystkich próbek PVC mają podobny przebieg i każda z nich wykazywała zasadniczo dwa etapy degradacji termicznej. W pierwszym etapie degradacji termicznej PVC, w temperaturze około 200°C, nastąpiła dehydrochloracja. Drugi etap, powyżej 400°C jest przypisywany sieciowaniu łańcuchów zawierających wiązania C=C, ponieważ proces degradacji termicznej polienów obejmuje cyklizację i rozszczepianie łańcuchów [189,190].

Próbki plastyfikowanego PVC wykazywały nieco niższą stabilność termiczną i termooksydacyjną w porównaniu z czystym PVC. Początkowa temperatura degradacji (T_{onset}) próbek PVC plastyfikowanych plastyfikatorem OLGP/11/KB/EP wzrosła z 262°C (w azocie) i 253°C (w powietrzu) do odpowiednio około 274°C i 270°C. Odwrotną zależność zaobserwowano dla próbek PVC plastyfikowanych DEHP, gdzie T_{onset} spadła do około 250°C (w azocie) i 243°C (w powietrzu). Natomiast maksymalne temperatury degradacji (T_{max1} i T_{max2}) wszystkich plastyfikowanych kompozytów były niższe w porównaniu do czystego PVC. Wyniki te są zgodne z obserwacjami Bouchoul i in. [47]. T_{max} dla próbek z plastyfikatorem OLGP/11/KB/EP są wyższe niż dla próbek z DEHP, co wskazuje na to, że PVC plastyfikowany otrzymanym w niniejszej pracy bioplastyfikatorem charakteryzuje się większą stabilnością termiczną niż PVC zawierający dostępny na rynku plastyfikator ftalanowy DEHP. Pozostałość węglowa czystego PVC wynosiła 7,9% w temperaturze 800°C a dla PVC/NP 18%. Dla plastyfikowanych próbek PVC wartość ta osiągnęła około 22%, co jest spowodowane wyższą

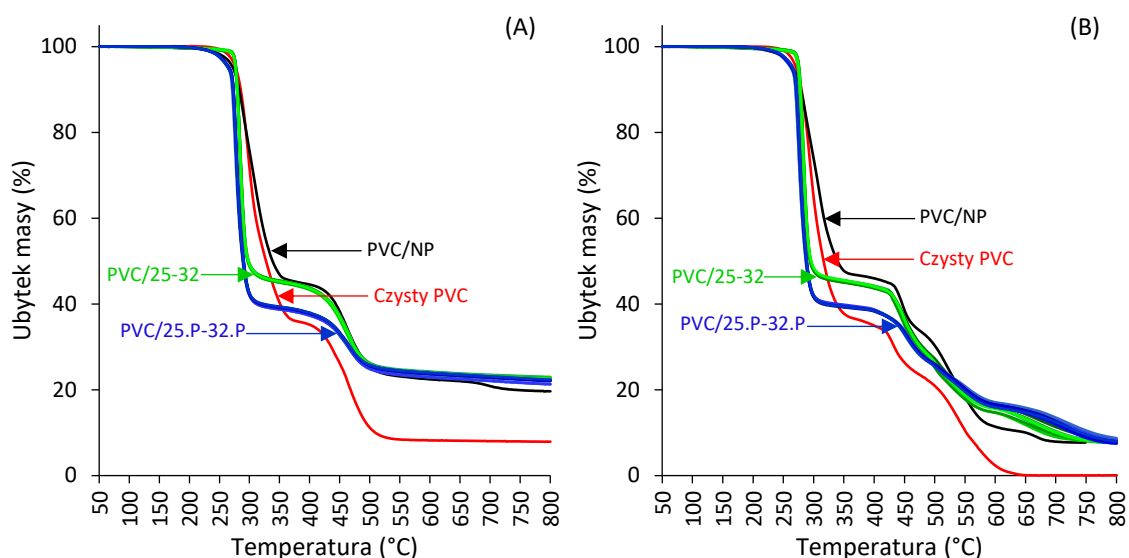
względną zawartością węgla w plastyfikowanych materiałach PVC oraz generowaniem stałych produktów rozkładu w wyższych temperaturach. Wyższa zawartość pozostałości węglowej może przyczyniać się do poprawy stabilności termicznej [190,191]. Zgodnie z badaniami Cui i in. [192], stabilność termiczna kompozytów PVC związana jest z obecnością w układzie wiązań epoksydowych, wiązań C=O, grup aromatycznych, stabilizatorów termicznych Ca/Zn oraz napelniaczy, takich jak węglan wapnia, które tworzą warstwę węglową, zapobiegając rozkładowi pirolitycznemu.

Tab. 28 Porównanie wyników analizy TGA dla kompozytów PVC dla próbek PVC/25-32 oraz PVC/25.P-32.P oraz porównawczo dla czystego PVC i nieplastyfikowanego kompozytu PVC (PVC/NP) oraz ich temperatura zeszklenia (T_g).

Nazwa kompozytu PVC	T_{onset} (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	Pozostałość (%)	T_{onset} (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	Pozostałość (%)	T_g (°C)
	Azot				Powietrze				
Czysty PVC	262,3	297,0	463,3	7,9	252,8	293,0	461,3	0,0	87,4
PVC/NP	261,5	291,3	461,3	18,0	251,2	308,7	446,3	6,7	86,9
PVC/25	273,0	284,0	461,3	18,0	268,0	281,3	446,3	6,7	38,7
PVC/26	274,6	284,7	458,7	23,0	270,9	282,7	459,7	8,8	37,8
PVC/27	274,6	284,3	458,7	22,8	269,1	282,7	452,7	8,9	37,9
PVC/28	270,9	283,7	458,0	22,6	269,4	282,3	452,7	10,2	38,5
PVC/29	273,4	284,3	459,0	22,4	270,6	282,0	455,3	10,6	37,8
PVC/30	273,1	283,7	459,3	22,6	266,6	281,7	455,7	9,5	37,8
PVC/31	273,5	283,7	459,7	22,8	271,2	283,3	455,0	9,2	38,3
PVC/32	272,7	284,0	459,0	22,7	268,0	282,7	455,0	9,2	38,1
PVC/25.P	242,6	278,3	459,3	22,6	241,1	275,3	452,0	8,0	40,5
PVC/26.P	241,6	278,0	455,0	21,3	241,9	276,3	450,0	8,2	40,9
PVC/27.P	248,4	277,3	456,7	22,2	242,7	276,0	449,3	9,4	40,8
PVC/28.P	263,3	276,0	455,0	21,3	245,6	274,7	451,7	9,2	41,4
PVC/29.P	239,6	277,3	454,3	22,3	238,7	276,7	446,7	8,0	40,7
PVC/30.P	245,9	277,7	454,7	22,1	243,7	277,3	448,3	8,4	41,4
PVC/31.P	247,2	278,0	455,3	22,2	242,9	276,3	448,7	8,5	41,4
PVC/32.P	249,2	277,3	455,1	22,0	244,0	276,7	446,3	8,2	40,7

Na podstawie przedstawionych danych w Tab. 28, stwierdzono, że plastyfikatory obniżają temperaturę zeszklenia (T_g) polimerów poprzez zwiększenie ruchliwości łańcuchów polimerowych, tworząc w ten sposób elastyczny materiał. W związku z tym jednym ze sposobów oceny efektywności plastyfikatora jest analiza jego zdolności do obniżenia T_g [52,193]. Podobnie jak w przypadku pomiarów TGA, nie zaobserwowano znaczącego wpływu warunków przetwarzania PVC na właściwości termiczne plastyfikowanych próbek pod względem zmian T_g . Wykazano, że plastyfikator OLGP/11/KB/EP skutecznie obniża T_g PVC z 87°C (czyste PVC/PVC/NP) do około 38°C (próbki PVC/25-32). Dla porównania, DEHP obniżył

T_g jedynie do około 41°C (próbki PVC/25.P-32.P). Sugeruje to, że oba zastosowane plastyfikatory wykazują zdolność do obniżania T_g PVC, przy czym zsyntetyzowany bioplastyfikator jest bardziej efektywny w tym zakresie.



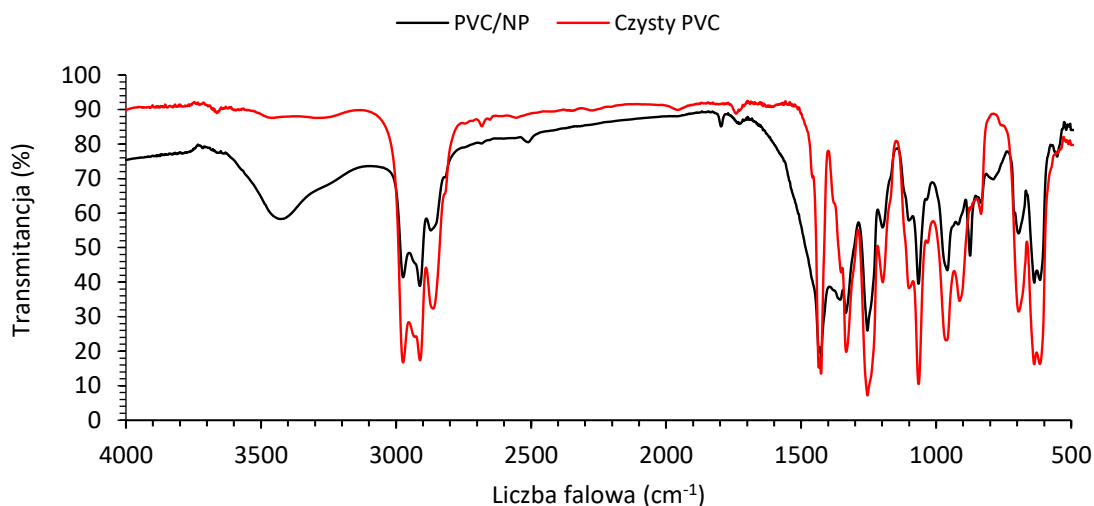
Rys. 69 Porównanie krzywych TG kompozytów PVC: (A) w azocie; (B) w powietrzu dla próbek PVC/25-32, PVC/25.P-32.P oraz porównawczo dla czystego PVC i nieplastyfikowanego kompozytu PVC (PVC/NP).

5.4.2.2.4. Spektroskopia FTIR

Za pomocą analizy FTIR zbadano kompozyty PVC z dodatkiem bioplastyfikatora OLGP/11/KB/EP i DEHP oraz dla porównania analizie poddano również czysty PVC oraz jego kompozyt pozbawiony dodatku plastyfikatora (PVC/NP). Dodatkowo określono wpływ zmiany warunków żelowania PVC na strukturę chemiczną uzyskanego kompozytu.

Rys. 70 przedstawia widma FTIR dla czystego PVC i PVC/NP (mieszanka PVC z dodatkami: węglan wapnia i stabilizator termiczny Ca/Zn, ale bez plastyfikatora). Widmo FTIR czystego PVC jest analogiczne do widma FTIR tego polimeru scharakteryzowanego przez Subban i in. [194]. Obecne są na nich pasma charakterystyczne dla drgań pochodzących od poszczególnych elementów struktury PVC: przy 2976 cm^{-1} występuje pasmo drgań rozciągających C-H w CHCl, przy 2914 cm^{-1} obecne jest pasmo pochodzące od antysymetrycznych drgań rozciągających C-H w CH₂, przy 1427 cm^{-1} pasmo wynikające z drgań deformacyjnych wachlarzowych CH₂, przy 1334 i 1255 cm^{-1} obecne są pasma pochodzące od drgań deformacyjnych C-H w CHCl, przy 1066 cm^{-1} od drgań rozciągających C-C), przy 964 cm^{-1} pasmo od drgań deformacyjnych kotylujących CH₂, a przy 696, 636 i 617 cm^{-1} występują pasma pochodzące od drgań rozciągających C-Cl. Dodanie węglanu wapnia (CaCO₃)

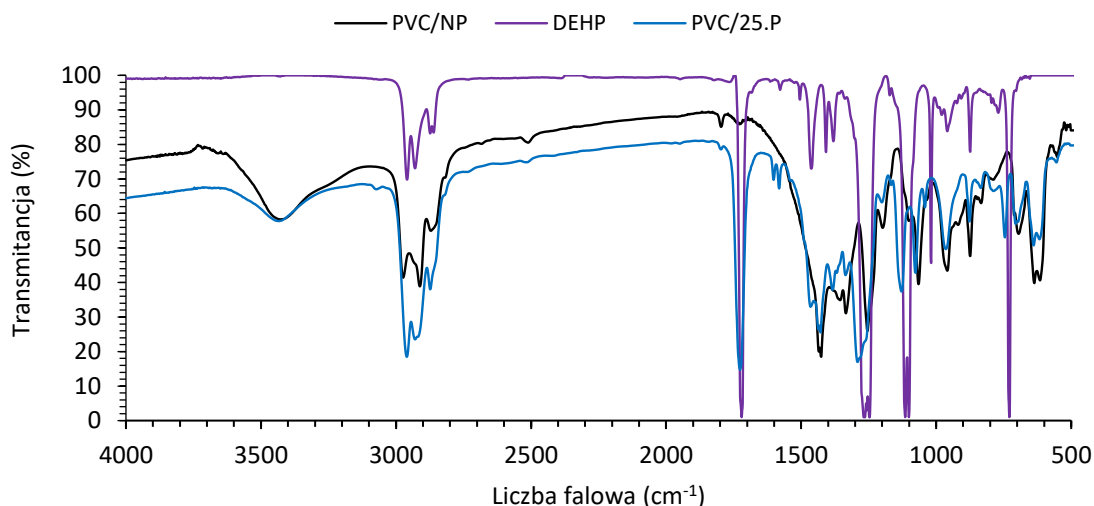
do mieszaniny PVC skutkuje pojawieniem się na widmie FTIR takiego kompozytu pasma przy 3425 cm^{-1} pochodzącego od drgań rozciągających grupy O-H, prawdopodobnie ze względu na tendencję CaCO_3 do adsorpcji wody [195] i tworzenia warstwy $\text{Ca}(\text{OH})(\text{CO}_3\text{H})$ na powierzchni cząstki, oraz pasma charakterystycznego dla CaCO_3 przy 876 cm^{-1} (drgania deformacyjne poza płaszczyzną CO_3^{2-}) [196].



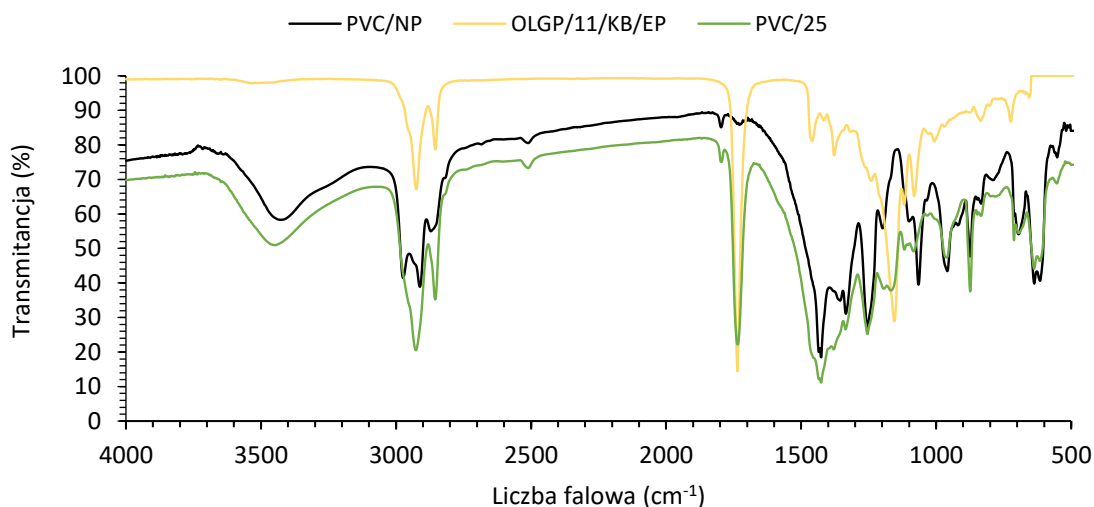
Rys. 70 Widmo FTIR czystego PVC i nieplastifikowanego PVC z dodatkami (PVC/NP).

Widma FTIR plastyfikatora DEHP, kompozytu PVC/25.P zawierającego dodatek tego plastyfikatora oraz kompozytu PVC bez dodatku plastyfikatora i PVC/NP zestawiono na Rys. 71. Z kolei widma FTIR bioplastyfikatora OLGP/11/KB/EP, kompozytu PVC/25 zawierającego dodatek tego plastyfikatora oraz kompozytu PVC bez dodatku plastyfikatora PVC/NP przedstawiono na Rys. 72. Na widmie FTIR plastyfikatora DEHP (Rys. 71) przy 1479 i 1579 cm^{-1} obecne są pasma stanowiące typowy dublet ftalanowy pojawiający się z powodu drgań rozciągających fragmentu pierścienia aromatycznego, a także pasmo przy 729 cm^{-1} , które wskazuje na *orto*-podstawiony pierścień aromatyczny ftalanu [197]. Inne charakterystyczne pasma absorpcji na widmie FTIR DEHP pojawiają się przy 2960 , 2931 i 2873 cm^{-1} (pochodzą od drgań rozciągających CH_2 i CH_3), 1720 cm^{-1} (wąski i intensywny pik od drgań rozciągających $\text{C}=\text{O}$ w grupie estrowej), pasma przy 1265 , 1247 i 1115 cm^{-1} (od drgań rozciągających $\text{C}-\text{O}$ w grupie estrowej), przy 1019 cm^{-1} (pasma drgań rozciągających $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), przy 1460 , 1410 i 1379 cm^{-1} (pasma drgań deformacyjnych $\text{C}-\text{H}$). Na widmie FTIR bioplastyfikatora OLGP/11/KB/EP (Rys. 72) zaobserwowano charakterystyczne pasma przy $3535 - 3458\text{ cm}^{-1}$ (pochodzące od słabych drgań rozciągających O-H), przy 2925 i 2855 cm^{-1} (pochodzące od drgań rozciągających $\text{C}-\text{H}$), przy 1736 cm^{-1} (pochodzące od silnych drgań

rozciągających C=O), przy 1460, 1378 i 723 cm^{-1} (pochodzące od drgań deformacyjnych C-H), przy 1154 cm^{-1} (pochodzące od drgań rozciągających C-O w grupie estrowej), przy 1081 cm^{-1} (pochodzące od drgań rozciągających C-O-C-) i przy 837 cm^{-1} (pochodzące od drgań rozciągających C-O w grupie oksiranowej).



Rys. 71 Widmo FTIR nieplastyfikowanego PVC z dodatkami (PVC/NP), plastyfikatora handlowego DEHP i kompozytu PVC/25.P.

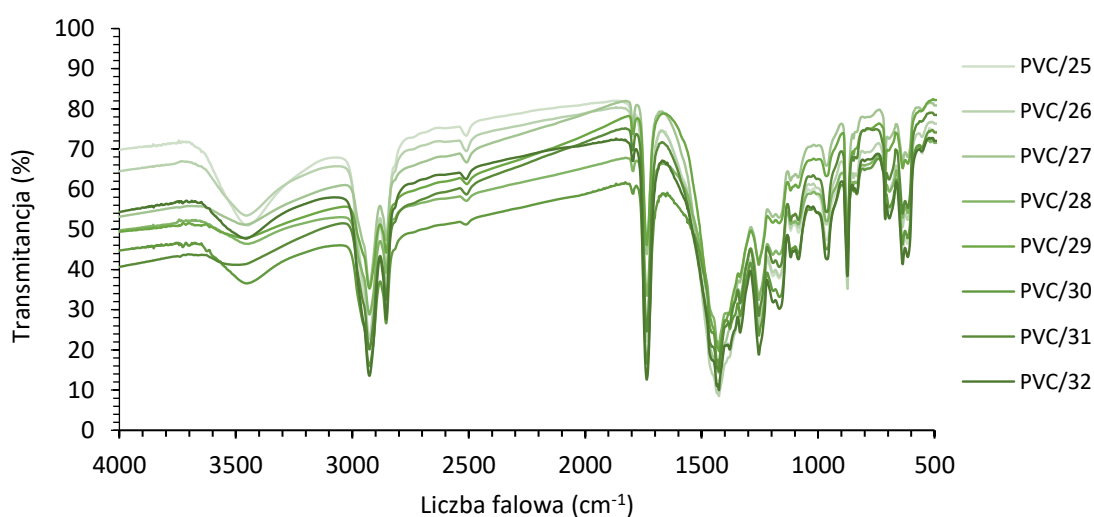


Rys. 72 Widmo FTIR nieplastyfikowanego PVC z dodatkami (PVC/NP), bioplastyfikatora OLGP/11/KB/EP i kompozytu PVC/25.

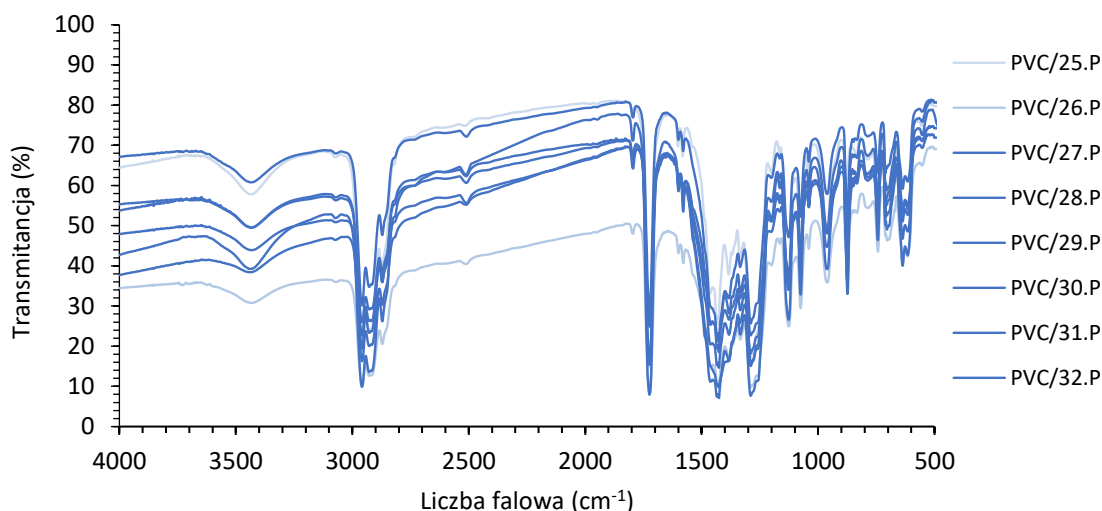
Nieplastyfikowany PVC (PVC/NP) oraz plastyfikowane próbki PVC charakteryzowały się podobnymi widmami w podczerwieni. W próbkach plastyfikowanego PVC zaobserwowano jednak dodatkowo charakterystyczne pasma związane z zastosowanym plastyfikatorem. Widmo PVC/25 (Rys. 72) przy 1736 cm^{-1} zawiera intensywne pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym C=O w grupie estrowej i szerokie pasmo przy 1167 cm^{-1} odpowiadające

drzaniom rozciągającym C-O w grupie estrowej. Natomiast na widmie FTIR PVC/25.P (Rys. 71) występuje pasmo przy 1724 cm^{-1} odpowiadające drzaniom rozciągającym C=O w grupie estrowej, a także charakterystyczne pasma absorpcji przy 1599 cm^{-1} (C=C) i 1579 cm^{-1} (C-O) odpowiadające drzaniom rozciągającym fragmentu pierścienia aromatycznego. W obu analizowanych wariantach nastąpiła pewna modyfikacja kształtu pasm, porównując PVC plastyfikowany i nieplastyfikowany. Zakłada się, że jest to konsekwencją interakcji pomiędzy plastyfikatorem a PVC [198,199]. Można zatem stwierdzić, że zsyntetyzowany plastyfikator estrowy wniknął pomiędzy łańcuchy polimerowe PVC analogicznie jak DEHP.

Na Rys. 73 i Rys. 74 przedstawiono widma FTIR wszystkich próbek PVC odpowiednio z plastyfikatorem OLGP/11/KB/EP (PVC/25-32) oraz DEHP (PVC/25.P-32.P). Widma FTIR próbek PVC/25, PVC/27, PVC/29 i PVC/31 wykazały zmiany w zależności od zastosowanych warunków żelowania. Intensywność pasma drgań rozciągających O-H zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury żelowania dla 10,0 min. Nieco słabszy efekt zaobserwowano dla próbek PVC z DEHP o tym samym czasie żelowania (10,0 min). Natomiast takiej zależności nie zaobserwowano dla próbek PVC z bioplastyfikatorem OLGP/11/KB/EP i PVC z DEHP o krótszych czasach żelowania. Można przypuszczać, że podczas żelowania, które zachodzi przez 10,0 min, część wody zaadsorbowanej przez węglan wapnia odparowuje. Podczas procesu żelowania, który trwa krócej niż 10,0 min, woda najprawdopodobniej również odparowuje, ale w znacznie mniejszym stopniu i nie jest to zauważalne na widmie FTIR.



Rys. 73 Widma FTIR kompozytów PVC/25-32 z bioplastyfikatorem OLGP/11/KB/EP.



Rys. 74 Widma FTIR kompozytów PVC/25.P-32.P plastyfikatorem DEHP.

5.4.2.2.5. Barwa

Oznaczenie barwy kompozytów PVC przeprowadzono za pomocą kolorymetru, zamiast dotychczasowej metody organoleptycznej. W celu określenia całkowitej różnicy w zmiany koloru ΔE^* , określono kolor próbek PVC przed badaniem migracji (parametry L^* , a^* , b^*) oraz po 28 dniach badania migracji (parametry L , a , b). Parametry barwy L , a , b , L^* , a^* , b^* oraz całkowitą różnicą barwy ΔE^* krążków PVC przedstawiono w Tab. 29.

Tab. 29 Parametry oznaczenia koloru kompozytów PVC/25-32 i PVC/25.P-32.P: L , a , b po 28 dniach badania migracji; L^* , a^* , b^* przed badaniem migracji oraz zmiana koloru ΔE^* kompozytów PVC przed i po badaniu migracji.

Nazwa kompozytu PVC	L	a	b	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
PVC/25	59,4	7,6	20,3	64,8	0,9	23,9	9,3
PVC/26	60,0	7,4	20,0	66,3	-0,1	22,8	10,2
PVC/27	57,2	9,7	25,8	61,9	6,9	33,3	9,3
PVC/28	60,9	7,0	17,1	67,2	-1,0	19,9	10,6
PVC/29	55,1	12,0	30,2	58,0	10,5	36,4	7,0
PVC/30	59,8	8,1	17,4	68,2	-2,2	20,1	13,6
PVC/31	53,0	14,5	33,3	52,4	19,0	42,0	9,7
PVC/32	59,1	8,2	18,4	67,5	-1,4	19,8	12,9
PVC/25.P	32,1	11,5	5,5	52,4	11,6	24,0	27,4
PVC/26.P	34,5	10,6	4,4	56,1	8,2	23,1	28,7
PVC/27.P	34,9	11,0	6,1	53,7	10,0	24,4	26,2
PVC/28.P	34,9	11,0	3,3	57,7	6,4	20,7	29,0
PVC/29.P	31,7	11,8	9,1	49,9	14,2	28,5	26,7
PVC/30.P	33,6	11,2	3,7	56,4	7,7	21,7	29,2
PVC/31.P	31,0	13,4	13,0	46,0	19,5	33,0	25,7
PVC/32.P	34,9	10,9	5,0	56,0	9,2	23,9	28,4

Jak przedstawiono w powyższej tabeli, można zauważyć znaczącą różnicę w parametrze „L” między kompozytami z plastyfikatorem OLGP/11/KB/EP i DEHP. Wartość parametru „L” próbek PVC/25-32 na poziomie około 53-61 odpowiada jaśniejszej barwie niż próbek PVC/25.P-32.P o wartości parametru „L” 31-35. Próbki PVC/25-32 są bardziej przezroczyste niż próbki PVC/25.P-32.P. Plastyfikator zastosowany w kompozytach PVC/25.P-32.P obniżył wartość parametru jasności. Wśród próbek PVC/25-32 najjaśniejszą próbką była PVC/28, która była przetwarzana w temperaturze 180°C przez 2,5 min, podczas gdy najciemniejszą była PVC/31, przetwarzana w temperaturze 200°C przez 10,0 min. Tę samą korelację zaobserwowano wśród kompozytów PVC z DEHP, gdzie PVC/28.P i PVC/31.P były odpowiednio najjaśniejszymi i najciemniejszymi próbkami. Dla składowej „a” określającej wartości czerwono-zielone nie zaobserwowano znaczącego trendu spośród wszystkich badanych kompozytów PVC. Wartości parametru „a” 7-14 i 10-13 uzyskano odpowiednio dla próbek PVC z plastyfikatorem OLGP/11/KB/EP i DEHP. Próbką PVC/31 ma najwyższą wartość parametru „a”, co oznacza, że jest najbardziej zabarwiona, podczas gdy próbka PVC/28 jest najmniej zabarwiona. Składowa „b” określająca wartości żółto-niebieskie wykazała, że próbki PVC/25-32 są bardziej zabarwione niż próbki PVC/25.P-32.P. Wartości parametru „b” wynoszące 17-33 i 3-13 uzyskano odpowiednio dla próbek PVC z plastyfikatorem OLGP/11/KB/EP i DEHP. Również w przypadku tego parametru zaobserwowano taką samą zależność jak dla innych parametrów, przy czym próbka PVC/31 była najbardziej zabarwiona, a próbka PVC/28 była najmniej zabarwiona wśród kompozytów PVC z plastyfikatorem OLGP/11/KB/EP. Natomiast wśród kompozytów PVC z DEHP próbka PVC/31.P jest najbardziej zabarwiona, a najmniej próbka PVC/28.P. Oznacza to, że kompozyty PVC z komercyjnym plastyfikatorem były mocniej zabarwione.

Zmiany barwy wynikające z włączenia różnych plastyfikatorów można skuteczniej wykazać za pomocą innych funkcji barwy, takich jak wzrost całkowitej różnicy barw. Najwyższą wartość „ ΔE^* ” w odniesieniu do próbek z dodatkiem otrzymanego w niniejszej pracy plastyfikatora zaobserwowano dla próbki PVC/30 (13,6). Jednak w przypadku próbek z dodatkiem DEHP jako plastyfikatora wartości „ ΔE^* ” są znacznie wyższe i w przypadku próbki PVC/30.P wartość ta wyniosła 29,2. Dla wszystkich analizowanych próbek wartość „ ΔE^* ” jest wyższa niż 5, co oznacza, że obserwator ma wrażenie dwóch różnych kolorów. Można to zaobserwować gołym okiem w Tab. 30, gdzie pokazano zdjęcia kompozytów PVC z zsyntetyzowanym bioplastyfikatorem OLGP/11/KB/EP i komercyjnym plastyfikatorem DEHP.

W tabeli tej zamieszczono zdjęcia i porównano wygląd krążków przed i po 7 oraz 28 dniach badania migracji.

Tab. 30 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/25-32 oraz PVC/25.P-32.P.

Migracja	PVC/25	PVC/26	PVC/27	PVC/28	PVC/29	PVC/30	PVC/31	PVC/32
0 dni								
7 dni								
28 dni								
Migracja	PVC/25.P	PVC/26.P	PVC/27.P	PVC/28.P	PVC/29.P	PVC/30.P	PVC/31.P	PVC/32.P
0 dni								
7 dni								
28 dni								

Próbki PVC plastyfikowane komercyjnym plastyfikatorem DEHP zdecydowanie zmieniły barwę z żółtej na fioletową po 28 dniach badania migracji. Natomiast próbki PVC przygotowane z użyciem zsyntetyzowanego bioplastyfikatora OLGP/11/KB/EP wykazały niewielką zmianę barwy. Zaobserwowana niekorzystna zmiana barwy materiału, jest związana z degradacją PVC. Wiadomo, że PVC w wyższych temperaturach ulega degradacji poprzez dehydrochlorowanie, co powoduje powstawanie sprzężonych wiązań podwójnych w łańcuchach polimerowych i zauważalną zmianę koloru z żółtego na różowy, pomarańczowy, czerwony, fioletowy, brązowy i wreszcie czarny. Migracja plastyfikatora sprawia, że PVC jest jeszcze bardziej podatny na degradację, dlatego pożądany jest stabilny, odporny na migrację plastyfikator. Zsyntetyzowany bioplastyfikator zawdzięcza swoją odporność na migrację, a także zdolność do zwiększenia stabilności termicznej PVC obecności grup oksiranowych w swojej strukturze. Grupy epoksydowe obecne w plastyfikatorze mogą wychwytywać cząsteczki HCl generowane podczas degradacji termicznej PVC, przyczyniając się do stabilizacji

jego kompozytów [45,200–203]. Zdjęcia w Tab. 30 pokazują, że wraz ze wzrostem temperatury żelowania próbki PVC ciemnieją, zarówno te z bioplastyfikatorem OLGP/11/KB/EP, jak i te z DEHP. Skrócenie czasu żelowania dla każdej temperatury pozwala uzyskać jaśniejszą próbkę finalnego kompozytu PVC.

5.4.2.2.6. Podsumowanie

Przeprowadzono optymalizację warunków przetwarzania, gdzie do mieszanki PVC dodano 40 phr plastyfikatora OLGP/11/KB/EP lub DEHP w celach porównawczych. Biorąc pod uwagę wyniki badań właściwości mechanicznych oraz migracji, stwierdzono, że właściwości mechaniczne próbek PVC zawierających zsyntetyzowany bioplastyfikator były podobne, a w niektórych parametrach nawet lepsze do właściwości materiałów otrzymanych z komercyjnym plastyfikatorem DEHP. Obniżenie temperatury żelowania do 170°C i skrócenie czasu żelowania PVC do 7,5 min, pozwala uzyskać bardzo dobre właściwości mechaniczne oraz niską migrację. Zredukowanie temperatury i czasu przetwarzania PVC pozwoli zmniejszyć koszty energii i jest bardzo korzystne z komercyjnego punktu widzenia. Ponadto określenie barwy kompozytów PVC ułatwia ustalenie, czy proces żelowania przebiegał prawidłowo i czy otrzymana mieszanka PVC jest stabilna termicznie. Podczas badania migracji wszystkie testowane kompozyty PVC z bioplastyfikatorem OLGP/11/KB/EP nie uległy degradacji termicznej lub uległy jej w niewielkim stopniu, czego nie można powiedzieć o próbkach PVC z DEHP, gdzie po 28 dniach migracji próbki zmieniły barwę z żółto-pomarańczowej na ciemnofioletową. Potwierdziły to również wyniki analizy termicznej, w której bioplastyfikator OLGP/11/KB/EP wykazał dobre właściwości termiczne, zwiększając stabilność termiczną kompozytów PVC w większym stopniu niż dostępny w handlu plastyfikator ftalanowy DEHP. Ponadto bioplastyfikator OLGP/11/KB/EP wykazywał podobną tendencję do obniżania T_g jak DEHP. Zsyntetyzowany plastyfikator OLGP/11/KB/EP został scharakteryzowany za pomocą metod analizy GC/FID, GC/MS i FTIR. Określono jego kluczowe właściwości chemiczne, w tym biodegradowalność, która po 28 dniach wyniosła ponad 70%, a więc wysoka. Biodegradowalność otrzymanego bioplastyfikatora obok pochodzenia z surowców odnawialnych stanowi kolejną zaletę i przewagę w stosunku do opartych o surowce petrochemiczne plastyfikatorów ftalanowych. Uzyskane wyniki wyraźnie pokazują, że możliwe jest zastąpienie plastyfikatorów ftalanowych bez negatywnego wpływu na właściwości finalnego kompozytu. W znacznym stopniu można nawet uzyskać poprawę właściwości plastyfikowanego PVC.

Bazując na uzyskanych wynikach w kolejnych etapach prac, dotyczących m.in. doboru ilości kwasu bursztynowego w drugim etapie syntezy oraz doboru warunków epoksydacji w trzecim etapie syntezy plastyfikatora próbki PVC z jego dodatkiem będą żelowane w temperaturze 170°C przez 7,5 min.

5.4.3. Dobór ilości kwasu bursztynowego oraz katalizatora w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1

Po ustaleniu optymalnych warunków pierwszego etapu syntezy plastyfikatora (podpunkt 5.1.1) oraz wstępnym określeniu warunków prowadzenia drugiego etapu jego syntezy (podpunkt 5.1.2), kontynuowano badania celem optymalizacji drugiego i trzeciego etapu syntezy plastyfikatora. W etapie drugim, zastosowano szerszy zakres ilości dodawanego kwasu bursztynowego oraz katalizatora poprzez zastosowanie następujących stosunków molowych grup -COOH do grup -OH tj. tj. 0,1 : 1,0, 0,3 : 1,0; 0,5 : 1,0; 0,7 : 1,0, 0,9 : 1,0 i 1,1 : 1,0, a dla każdego z tych stosunków molowych przeprowadzono syntezę w trzech wariantach, w których użyto różnych ilości katalizatora MSA tj. 0,1; 0,2 i 0,3% m/m.

5.4.3.1. Charakterystyka bioplastyfikatora

W celu otrzymania jednorodnego surowca dla różnych wariantów w drugim etapie syntezy plastyfikatora, w pierwszym etapie syntezy przeprowadzono trzykrotnie proces estryfikacji kwasu oleinowego i glikolu propylenowego w skali ok. 2 kg w reaktorze szklanym i mieszaniny poreakcyjne zmieszano ze sobą (mieszaninę oznaczono jako OLGP/12). Proces syntezy realizowano w sposób ustalony w podpunkcie 5.1.1 tj. zastosowano stosunek OL : GP – 1,0 : 1,4, temperaturę – 120°C, czas reakcji – 6 h, ilość katalizatora MSA – 0,2% m/m. Sumaryczna wydajność tych trzech reakcji wyniosła odpowiednio 65,6%. Skład chemiczny produktu po pierwszym etapie syntezy OLGP/12 oznaczony metodą GC/FID przedstawiono w Tab. 31, gdzie otrzymano 54,3% m/m monooleinianu glikolu propylenowego oraz 27,8% dioleinianu glikolu propylenowego.

Do produktu OLGP/12 dodano kwas bursztynowy w ilości odpowiadającej następującym stosunkom molowym grup -COOH do grup -OH: 0,1 : 1,0, 0,3 : 1,0, 0,5 : 1,0, 0,7 : 1,0, 0,9 : 1,0 i 1,1 : 1,0. Postęp reakcji monitorowano poprzez oznaczenie liczby kwasowej, która po zakończonej syntezie powinna wynosić poniżej 20 mg KOH/g, natomiast reakcji nie prowadzono dłużej niż 6 h. W próbach oznaczonych jako OLGP/12/KB/1-9 dodano kwas bursztynowy w ilości odpowiadającej następującym stosunkom molowym grup -COOH

do grup -OH: 0,1 : 1,0, 0,3 : 1,0 i 0,5 : 1,0. Ze względu na stosunkowo małe ilości dodawanego kwasu bursztynowego czas reakcji w tych próbach wyniósł 4 h, a liczba kwasowa dla tych reakcji oscylowała w zakresie 1-13 mg KOH/g. Natomiast w próbach oznaczonych OLGP/12/KB/10-18 dodano kwas bursztynowy w ilości odpowiadającej następującym stosunkom molowym grup -COOH do grup -OH: 0,7 : 1,0, 0,9 : 1,0 i 1,1 : 1,0, lecz ze względu na większe ilości dodawanego kwasu bursztynowego w tych próbach reakcję prowadzono przez 6 h, osiągając po tym czasie wartości liczby kwasowej w zakresie 19-56 mg KOH/g. W przypadku stosunku molowego 0,9 : 1,0 i 1,1 : 1,0 wartość liczby kwasowej po 4 h wyniosła ok. 45 i 60 mg KOH/g, a dalsze prowadzenie reakcji do 6 h niewiele tą wartość obniżyło, dlatego też nie prowadzono tych reakcji dłużej.

W Tab. 31 i Tab. 32 przedstawiono skład mieszaniny reakcyjnej po drugim etapie syntezy plastyfikatora, który oznaczano metodą GC/FID i GC/MS. W Tab. 31 przedstawiono zawartości poszczególnych składników mieszaniny poreakcyjnej dla prób OLGP/12/KB/1-9, w których zastosowano stosunek molowy grup -COOH do grup -OH: 0,1 : 1,0, 0,3 : 1,0 i 0,5 : 1,0, natomiast w Tab. 32 dla prób OLGP/12/KB/10-18 w których zastosowano stosunek molowy grup -COOH do grup -OH: 0,7 : 1,0, 0,9 : 1,0 i 1,1 : 1,0. W tabelach tych przedstawiono także odpowiadające poszczególnym wariantom wartości liczb kwasowych.

Tab. 31 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora – dobór ilości kwasu bursztynowego wg stosunku molowego gr. -COOH : gr. -OH (0,1-0,5 : 1,0) oraz ilości katalizatora (0,1-0,3% m/m).

Oznaczenie próby	OLGP/12	OLGP/12/KB/								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Stosunek molowy gr. -COOH : gr. -OH (mol : mol)	-	0,1 : 1,0			0,3 : 1,0			0,5 : 1,0		
Stężenie katalizatora (% m/m)	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3
Czas syntezy (h)	6	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	1,4	3,7	2,4	1,3	4,1	2,4	3,8	7,2	5,5	12,8
GP (% m/m)	8,3	1,0	0,7	1,8	0,9	0,5	0,7	0,5	0,1	0,3
KB (% m/m)	-	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Estry KBGP (% m/m)	-	1,7	0,6	1,5	3,6	2,5	2,4	2,5	1,3	1,8
OL (% m/m)	2,0	2,8	3,4	0,8	2,2	1,2	1,3	3,8	1,8	2,3
MOLGP (% m/m)	54,3	17,2	11,2	16,2	20,1	13,1	17,8	13,2	10,2	12,3
DOLGP (% m/m)	27,8	30,0	26,0	35,1	30,6	24,0	31,1	31,1	33,8	34,2
Estry KBOLGP (% m/m)	-	3,3	3,4	4,0	6,4	6,9	9,2	9,2	11,4	10,3
Składniki nietlotne (% m/m)	-	33,0	29,2	27,9	22,0	38,0	25,2	22,0	29,9	24,1
Inne (% m/m)	7,6	11,0	24,7	12,8	14,4	13,8	12,2	17,6	11,4	14,7

Tab. 32 Skład chemiczny produktów estryfikacji drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora – dobór ilości kwasu bursztynowego wg stosunku molowego gr. -COOH : gr. -OH (0,7-1,1 : 1,0) oraz ilości katalizatora (0,1-0,3% m/m).

Oznaczenie próby	OLGP/12/KB/								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Stosunek molowy gr. -COOH : gr. -OH (mol : mol)	0,7 : 1,0			0,9 : 1,0			1,1 : 1,0		
Stężenie katalizatora (% m/m)	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3
Czas syntezy (h)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	19,2	20,2	18,8	39,9	37,3	18,4	52,7	56,1	49,2
GP (% m/m)	0,3	0,2	0,0	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
KB (% m/m)	0,1	0,0	0,0	0,4	0,2	0,1	0,5	0,4	0,3
Estry KBGP (% m/m)	1,2	1,0	1,1	2,2	0,9	0,2	0,5	0,1	0,2
OL (% m/m)	4,7	3,3	4,7	9,5	8,1	4,2	12,0	10,2	8,5
MOLGP (% m/m)	12,4	12,9	11,4	7,7	6,0	2,7	2,9	0,8	1,0
DOLGP (% m/m)	35,8	35,8	30,4	18,8	27,6	32,3	24,9	26,5	20,4
Estry KBOLGP (% m/m)	13,3	13,1	12,7	12,6	14,9	13,0	12,7	12,1	9,9
Składniki nietłotne (% m/m)	28,4	29,7	35,8	45,1	39,3	45,6	44,0	47,2	57,7
Inne (% m/m)	3,9	4,0	3,8	3,4	2,8	2,0	2,6	2,8	2,0

Tak jak przypadku prób OLGP/9/KB/1-4 opisanych w podpunkcie 5.1.2, tak i tu zaobserwowano podobne zależności pomiędzy poszczególnymi wariantami. Dodany KB praktycznie w całości przereagował, a jego zawartość w zależności od wariantu nie przekraczała 0,5% m/m. Natomiast im większą ilość KB użyto w reakcji, tym niższa była zawartość w mieszaninie reakcyjnej nieprzereagowanego GP (najwyższe wartości nie przekraczały 2% m/m) oraz MOLGP (wartości w zakresie od 1% m/m do 20% m/m). Również zawartość wolnego OL, jak i DOLGP zmieniła się. Wraz ze wzrostem stosunku molowego grup -COOH do grup -OH można było zaobserwować wzrost zawartości OL w mieszaninie poreakcyjnej. Taka tendencja występowała również w przypadku zawartości DOLGP. Wynika to najprawdopodobniej z tego, że w zastosowanych warunkach MOLGP i DOLGP ulega reakcji transestryfikacji z KB. Prawidłowość tą zaobserwowano także w przypadku estrów KBOLGP. Zawartość tych estrów zwiększała się wraz ze wzrostem stosunku molowego grup -COOH do grup -OH, aż do osiągnięcia stosunku molowego 0,9 : 1,0, otrzymując dla wariantu z ilością katalizatora 0,2% m/m ich największą zawartość na poziomie 15% m/m. Dla stosunku molowego 1,1 : 1,0 otrzymano już nieco mniejsze ilości tych estrów, na poziomie 10-12% m/m, w zależności od wariantu zastosowanej ilości katalizatora. Z kolei najwyższe zawartości estrów KBGP zaobserwowano dla stosunku molowego 0,3 : 1,0 (2,4-3,6% m/m), a najniższe dla 1,1 : 1,0 (0,2-0,5% m/m). Jest to najprawdopodobniej spowodowane tym, że estry te w wyniku

reakcji oligomeryzacji, utworzyły oligomery kwasu bursztynowego i glikolu propylenowego, gdyż w jednym z wariantów (OLGP/12/KB/18) odnotowano aż 57,7% m/m składników nielotnych. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości dodawanego kwasu bursztynowego wzrasta zawartość składników nielotnych, która waha się w zakresie 22-58% m/m.

Porównując poszczególne stosunki molowe grup -COOH do grup -OH pod względem zastosowanej ilości katalizatora, można zaobserwować, że w większości wariantów, gdzie zastosowano 0,2% m/m katalizatora zawartości MOLGP były najmniejsze. Jednakże trudno jednoznacznie określić wpływ ilości dodanego katalizatora na zawartość poszczególnych składników, gdyż w zależności od badanego wariantu stosunku molowego grup -COOH do grup -OH, można zaobserwować różne tendencje wzrostowe czy malejące. Wpływ ilości kwasu bursztynowego i katalizatora został zweryfikowany w badaniach aplikacyjnych, które pozwolą określić najlepszy wariant do dalszych badań.

W celu przeprowadzenia badań aplikacyjnych otrzymane mieszaniny po drugim etapie syntezy poddano procesowi epoksydacji wg takiej samej procedury opisanej w podpunkcie 4.6.1.3. Tak jak w podpunkcie 5.1.3 założono, że skład mieszaniny po reakcji epoksydacji pozostał niezmienny, a jedynie utlenione zostały wiązania nienasycone. Obecność kluczowych grup funkcyjnych została potwierdzona poprzez oznaczenie liczby epoksydowej, liczby jodowej, liczby hydroksylowej oraz liczby kwasowej. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 33. Wartości liczby kwasowej dla poszczególnych wariantów, po trzecim etapie syntezy nieco zmniejszyły się w porównaniu do produktów po drugim etapie. Najprawdopodobniej wynika to z zastosowania końcowego procesu oczyszczania, które pozwala usunąć pozostałości katalizatora kwasowego. Zaobserwowano także, że dla najniższych stosunków molowych grup -COOH do grup -OH tj. 0,1 : 1,0, 0,3 : 1,0, 0,5 : 1,0 zastosowanych w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora osiągnięto najwyższe wartości liczb epoksydowych w zakresie 0,16-0,20 mol/100 g bez względu na użytą ilość katalizatora. Natomiast im więcej zastosowano KB w drugim etapie syntezy tym uzyskane wartości liczby epoksydowej były mniejsze. Dla największego stosunku molowego tj. 1,1 : 1,0 otrzymano liczby epoksydowe na poziomie 0,07-0,11 mol/100 g. Im większe ilości KB zastosowano do syntezy, tym mniejsza była liczba moli pierścieni oksiranowych w końcowym produkcie. Podobną zależność zaobserwowano dla liczby jodowej, gdzie najwyższe wartości (11-14 g I₂/100 g) zaobserwowano dla najmniejszego stosunku molowego grup -COOH do grup -OH tj. 0,1 : 1,0 (OLGP/12/KB/1-3/EP). Z kolei najniższe wartości liczby jodowej (3-6 g I₂/100 g)

zaobserwowano dla największego stosunku molowego grup -COOH do grup -OH tj. 1,1 : 1,0 (OLGP/12/KB/16-18/EP). Oznaczono także liczbę hydroksylową, której wartości w zależności od badanego wariantu mieściły się w zakresie 45-86 mg KOH/g. Wpływ liczby epoksydowej, jodowej i hydroksylowej badanych próbek plastyfikatora na otrzymane kompozyty PVC, głównie na migrację plastyfikatora zostanie omówiony w podpunkcie 5.4.3.2.3.

Tab. 33 Liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa i hydroksylowa produktów po trzecim etapie syntezy (epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego) w zależności od badanego wariantu – próbki OLGP/12/KB/1-18/EP.

Oznaczenie próby	Stosunek molowy gr. -COOH : gr. -OH (mol : mol)	Stęż. kat. (% m/m)	Liczba kwasowa (mg KOH/g)	Liczba epoksydowa (mol/100 g)	Liczba jodowa (g I ₂ /100 g)	Liczba hydroksylowa (mg KOH/g)
OLGP/12/KB/						
1/EP	0,1:1,0	0,1	3,1	0,16	13,9	73,1±0,1
2/EP		0,2	2,4	0,19	11,8	69,4±0,1
3/EP		0,3	2,0	0,20	11,2	76,1±0,2
4/EP	0,3:1,0	0,1	4,7	0,20	4,8	77,7±0,0
5/EP		0,2	2,6	0,20	6,4	74,0±0,3
6/EP		0,3	3,4	0,16	11,7	79,7±1,4
7/EP	0,5:1,0	0,1	8,4	0,19	5,9	66,2±0,0
8/EP		0,2	4,1	0,18	5,6	61,2±0,1
9/EP		0,3	9,6	0,20	4,2	61,4±0,3
10/EP	0,7:1,0	0,1	11,6	0,13	9,7	75,4±0,1
11/EP		0,2	15,3	0,19	9,8	74,6±1,0
12/EP		0,3	15,1	0,14	8,5	76,3±0,1
13/EP	0,9:1,0	0,1	27,4	0,08	9,5	69,7±0,0
14/EP		0,2	37,6	0,11	6,1	85,5±0,2
15/EP		0,3	15,7	0,14	5,9	45,8±0,2
16/EP	1,1:1,0	0,1	37,8	0,07	3,1	79,3±0,1
17/EP		0,2	31,5	0,08	5,9	68,0±0,9
18/EP		0,3	33,0	0,11	4,3	56,4±0,3

5.4.3.2. Charakterystyka kompozytów PVC

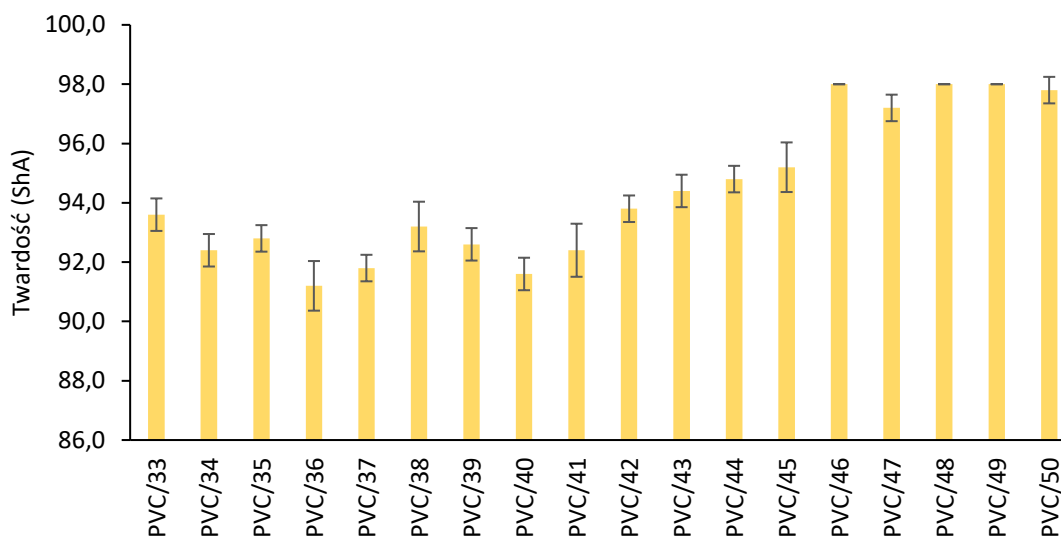
Aby sprawdzić, który stosunek molowy grup -COOH do grup -OH w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora zapewnia uzyskanie mieszaniny poreakcyjnej stanowiący najefektywniejszy układ plastyfikujący dla PVC, przygotowano próbki PVC z każdym wariantem zsyntetyzowanego bioplastyfikatora (OLGP/12/KB/1-18/EP). Wszystkie próbki plastyfikowanego PVC zostały przygotowane zgodnie z uprzednio ustalonymi parametrami (5.4.1 i 5.4.2) tj.: 40 phr plastyfikatora, żelowanie w temperaturze 170°C przez 7,5 min. Dla otrzymanych kompozytów PVC (PVC/33-50) określono najważniejsze właściwości użytkowe takie jak twardość, gęstość, właściwości mechaniczne oraz migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach. Wyniki tych badań przedstawiono w Tab. 34.

Tab. 34 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.

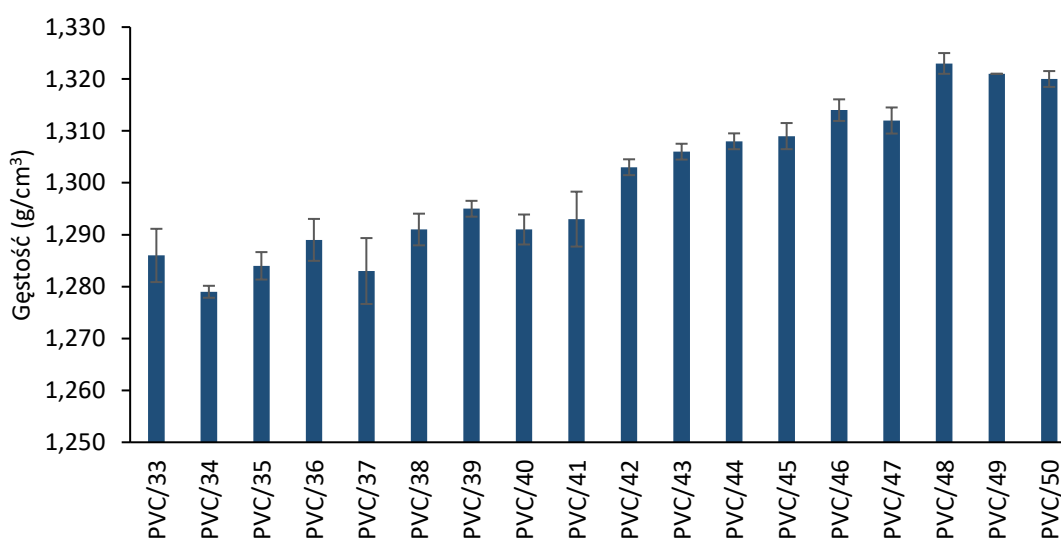
Lp.	Nazwa kompozytu PVC	Nazwa plastyfikatora OLGP/12/KB/	Twardość [ShA]	Gęstość [g/cm ³]	TS [MPa]	EB [%]	Migracja plastyfikatora [%]	
							po 7 dniach	po 28 dniach
1.	PVC/33	1/EP	93,6±0,5	1,286±0,005	17,9±0,5	250±10	18,2±1,0	26,8±0,0
2.	PVC/34	2/EP	92,4±0,5	1,279±0,001	18,2±0,6	260±10	10,1±0,1	14,1±0,7
3.	PVC/35	3/EP	92,8±0,4	1,284±0,003	17,7±1,5	250±35	9,4±0,1	13,7±0,7
4.	PVC/36	4/EP	91,2±0,8	1,289±0,004	18,8±0,5	260±8	7,0±0,1	10,0±0,1
5.	PVC/37	5/EP	91,8±0,4	1,283±0,006	18,8±0,4	250±5	6,7±0,0	8,3±0,2
6.	PVC/38	6/EP	93,2±0,8	1,291±0,003	18,6±0,3	250±9	10,1±1,2	16,3±2,1
7.	PVC/39	7/EP	92,6±0,5	1,295±0,002	19,4±0,8	250±22	5,1±0,1	6,9±0,2
8.	PVC/40	8/EP	91,6±0,5	1,291±0,003	19,8±0,5	250±8	5,6±0,2	7,4±0,1
9.	PVC/41	9/EP	92,4±0,9	1,293±0,005	18,5±0,7	240±13	5,5±0,0	7,3±0,1
10.	PVC/42	10/EP	93,8±0,4	1,303±0,002	19,6±0,7	230±6	8,1±0,2	11,7±1,4
11.	PVC/43	11/EP	94,4±0,5	1,306±0,002	19,6±0,4	220±6	6,9±0,1	11,7±1,3
12.	PVC/44	12/EP	94,8±0,4	1,308±0,002	19,8±0,8	230±7	6,8±0,2	11,6±0,7
13.	PVC/45	13/EP	95,2±0,8	1,309±0,003	19,9±0,6	200±11	6,4±0,0	11,3±0,5
14.	PVC/46	14/EP	98,0±0,0	1,314±0,002	18,9±0,9	170±10	4,6±0,2	7,1±0,4
15.	PVC/47	15/EP	97,2±0,4	1,312±0,003	19,4±0,7	210±6	4,6±0,3	6,4±0,2
16.	PVC/48	16/EP	98,0±0,0	1,323±0,002	19,2±0,1	140±3	3,0±0,2	4,5±0,2
17.	PVC/49	17/EP	98,0±0,0	1,321±0,000	19,5±1,0	170±15	4,5±0,2	6,6±0,2
18.	PVC/50	18/EP	97,8±0,4	1,320±0,002	18,9±0,7	170±6	3,6±0,0	5,5±0,6

5.4.3.2.1. Twardość i gęstość

Wraz ze wzrostem stosunku molowego grup -COOH do grup -OH w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora można zaobserwować wzrost twardości i gęstości. Dla wszystkich uzyskanych kompozytów PVC wartości twardości mieszczą się w zakresie 91-98 ShA (Rys. 75), z czego najniższe wartości uzyskano dla stosunku molowego 0,3 ; 1,0. Z kolei najwyższe wartości twardości uzyskano dla stosunku molowego 1,1 : 1,0. W przypadku oznaczeń gęstości uzyskano wartości na poziomie 1,28-1,32 g/cm³ (Rys. 76), przy czym najniższą wartość tego parametru uzyskano dla stosunku molowego 0,1 : 1,0, a najwyższą dla 1,1 : 1,0. Uzyskane wyniki twardości i gęstości są porównywalne do tych otrzymanych w podpunkcie 5.4.1.2.1.



Rys. 75 Twardość kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.

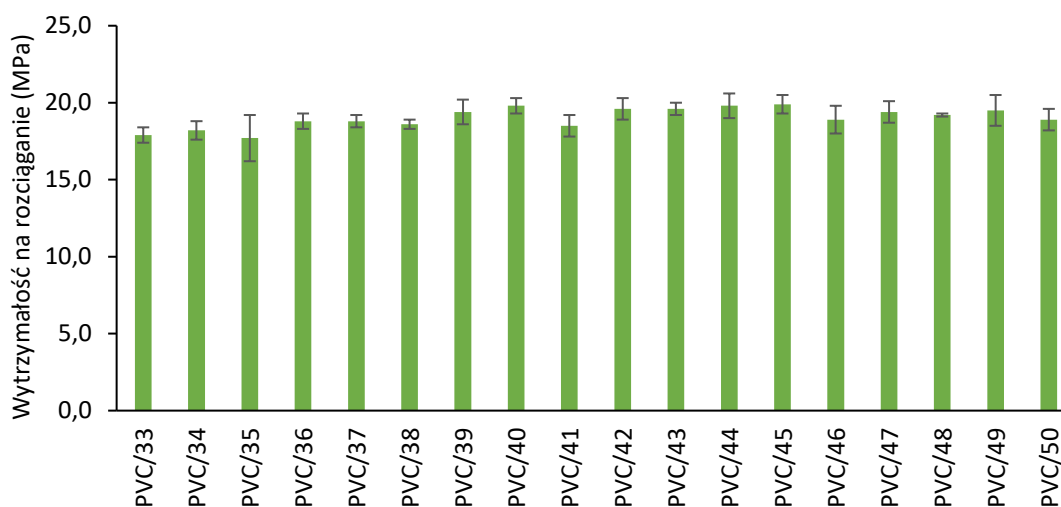


Rys. 76 Gęstość kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.

5.4.3.2.2. Właściwości mechaniczne

W celu wytypowania stosunku molowego grup -COOH do grup -OH oraz stężenia katalizatora w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora, który zapewni uzyskanie produktu o składzie optymalnym pod kątem właściwości aplikacyjnych, konieczne było ich zastosowanie w kompozytach z PVC. Dla uzyskanych w ten sposób kompozytów PVC zawierających odpowiedni wariant plastyfikatora zbadano właściwości mechaniczne. Otrzymane wyniki wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu przedstawiono szczegółowo w Tab. 34, natomiast na Rys. 77 i Rys. 78 zilustrowano główne trendy i zależności pomiędzy właściwościami badanych kompozytów.

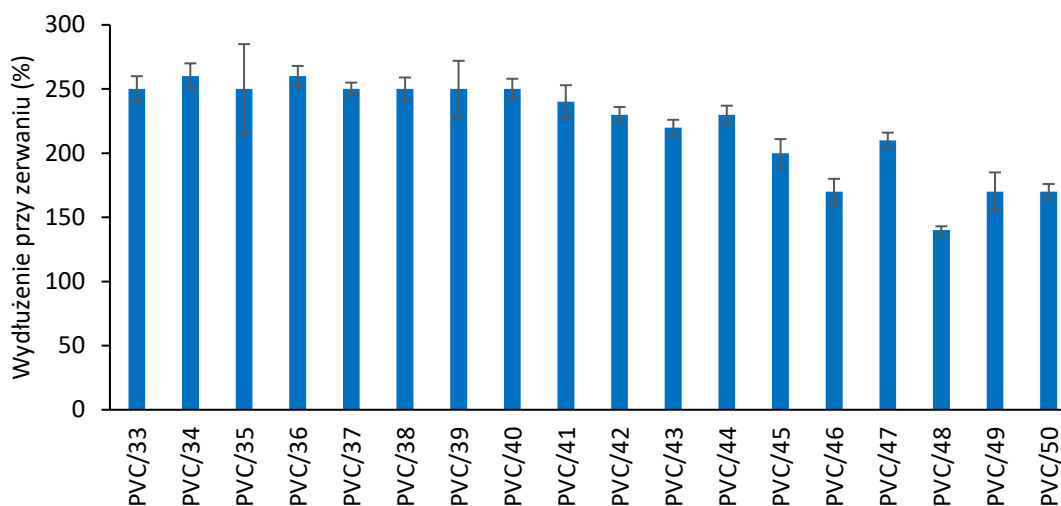
Analizując rezultaty oznaczenia wytrzymałości na rozciąganie badanych kompozytów PVC/33-50 (Rys. 77) można zauważyć brak większych różnic pomiędzy poszczególnymi wariantami. Uzyskano wartości wytrzymałości na rozciąganie na poziomie 18-20 MPa.



Rys. 77 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.

Znaczące różnice natomiast można było zaobserwować dla rezultatów oznaczenia wydłużenia przy zerwaniu próbek kompozytów PVC/33-50 (Rys. 78). Wraz ze wzrostem stosunku molowego grup -COOH do grup -OH wydłużenie przy zerwaniu malało. Dla próbek PVC/48-50, gdzie zastosowano największą ilość kwasu bursztynowego (stosunek molowy grup -COOH do grup -OH jak 1,1 : 1,0) uzyskano wartości na poziomie tylko 140-170%. Z kolei dla próbek PVC/33-41, gdzie zastosowano mniejsze ilości kwasu bursztynowego (0,1 : 1,0, 0,3 : 1,0 i 0,5 : 1,0), wartości wydłużenia przy zerwaniu różniły się nieznacznie uzyskując wartości 240-260%. Tymczasem dla próbek PVC/42-44, gdzie zastosowano stosunek molowy 0,7 : 1,0, wydłużenie przy zerwaniu zaczyna stopniowo maleć, osiągając wartość 220-230%. Kolejne próbki w zestawieniu PVC/45-47, gdzie zastosowano stosunek molowy 0,9 : 1,0 charakteryzowały się wydłużeniem przy zerwaniu na poziomie 170-210%.

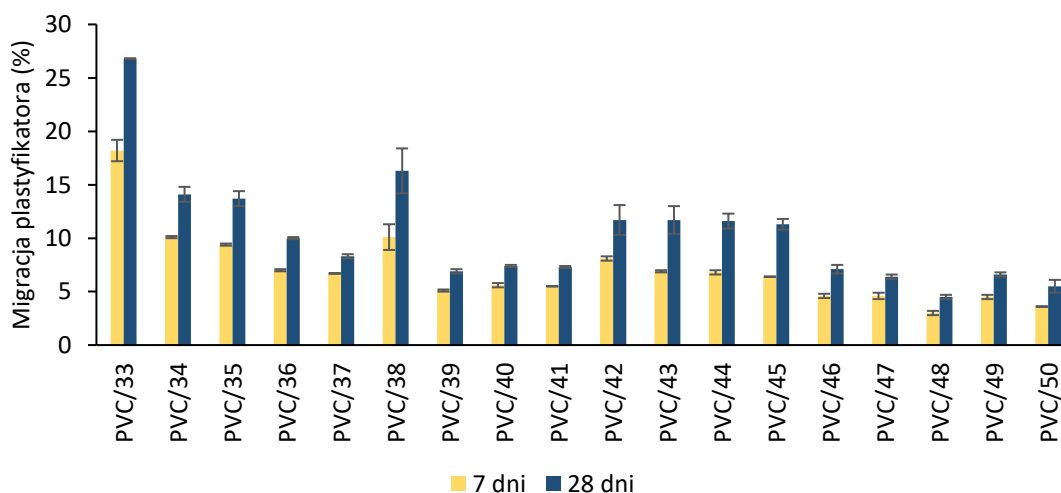
Otrzymane wyniki wydłużenia przy zerwaniu jak i wytrzymałości na rozciąganie kompozytów PVC w których zastosowano stosunki molowe m.in. 0,5 : 1,0; 0,7 : 1,0; i 0,9 : 1,0 są bardzo zbliżone do tych przedstawionych i omówionych wcześniej w podpunktach 5.3.1 i 5.4.1.2.2, potwierdzając tendencje związane z wpływem stosunku molowego reagentów na właściwości mechaniczne kompozytów PVC.



Rys. 78 Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.

5.4.3.2.3. Migracja plastyfikatora

Określenie migracji plastyfikatora z matrycy polimerowej jest ważne z punktu widzenia końcowego zastosowania oraz stabilności właściwości finalnego produktu. Spośród badanych kompozytów PVC (PVC/33-50) najbardziej pożądana będzie więc próbka, która będzie się charakteryzować najmniejszym ubytkiem plastyfikatora przy zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych. Migrację plastyfikatora określono po 7 i 28 dniach, a szczegółowe wyniki przedstawiono w Tab. 34. Na Rys. 79 zilustrowano główne trendy i zależności pomiędzy badanymi kompozytami PVC.



Rys. 79 Migracja plastyfikatora po 7 i 28 dniach z kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.

Wpływ na kompatybilność plastyfikatora z matrycą polimerową w tym na jego migrację ma struktura plastyfikatora, a także zawartość poszczególnych grup funkcyjnych jak grupy karbonylowe, hydroksylowe czy oksiranowe, które mogą oddziaływać z PVC. Otrzymane

wyniki migracji pokazują, że są one powiązane z oznaczoną liczbą jodową, liczbą epoksydową czy liczbą hydroksylową zsyntetyzowanych bioplastyfikatorów.



















Zaobserwowano, że tam gdzie bioplastyfikator charakteryzował się liczbą jodową powyżej 10 g I₂/100 g to migracja plastyfikatora osiągała wartości powyżej 11% po 28 dniach badania. W próbkach PVC/33-35 gdzie zastosowano bioplastyfikator z najmniejszą ilością kwasu bursztynowego (0,1 : 1,0 – próbki OLGP/12/KB/1-3/EP) ubytek plastyfikatora był największy zarówno po 7 dniach (9,4-18,2%) jak i 28 dniach (13,7-26,8%). Bioplastyfikatory OLGP/12/KB/1-3/EP użyte w tych próbkach PVC charakteryzowały się wysoką liczbą epoksydową (0,16-0,20 mol/100 g), ale także stosunkowo wysoką liczbą jodową (11,2-13,9 g I₂/100 g) oraz liczbą hydroksylową (69,4-76,1 mg KOH/g).

Z kolei najniższą migrację zaobserwowano dla próbek PVC/48-50, gdzie zastosowano bioplastyfikator z największą ilością kwasu bursztynowego (1,1 : 1,0 – próbki OLGP/12/KB/16-18/EP) otrzymując 3,0-4,5% ubytku plastyfikatora po 7 dniach i 4,5-6,6% ubytku plastyfikatora po 28 dniach badania migracji. Użyte w tych próbkach PVC bioplastyfikatory charakteryzowały się niską liczbą jodową (3-6 g I₂/100 g), ale także niską liczbą epoksydową (0,07-0,11 mol/100 g) oraz liczbą hydroksylową (odpowiednio 56,4; 68,0 i 79,3 mg KOH/g). W tym przypadku kluczowa może być wysoka zawartość składników nietlotnych w tych próbkach bioplastyfikatora OLGP/12/KB/16-18/EP, która wyniosła odpowiednio 44,0; 47,2 i 57,7%. Składniki te stanowią duże liniowe lub rozgałęzione cząsteczki oligomerów kwasu bursztynowego i glikolu propylenowego, przez co będą trudniej migrować z matrycy polimerowej. Oprócz tego w cząsteczkach tych obecne są także grupy karbonylowe zdolne do interakcji z PVC. Niskie wartości migracji zaobserwowano także dla próbek PVC/39-41 oraz PVC/46-47, gdzie zastosowano plastyfikator ze stosunkiem molowym grup -COOH do grup -OH odpowiednio 0,5 : 1,0 oraz 0,9 : 1,0, uzyskując wartości migracji ok. 5% po 7 dniach i ok. 7% po 28 dniach. W próbkach PVC/39-41 zastosowano bioplastyfikatory OLGP/12/KB/7-9/EP, które charakteryzowały się zarówno niską liczbą jodową (4,2-5,9 g I₂/100 g), jak i wysoka liczbą epoksydową (0,18-0,20 mol/100 g) oraz liczbą hydroksylową (61,2-66,2 mg KOH/g), co jest pożądane, gdyż oprócz odpowiedniej struktury plastyfikatora także odpowiednia zawartość grup funkcyjnych zdolna do interakcji z polimerem może zapewnić niską migrację plastyfikatora z matrycy polimerowej.

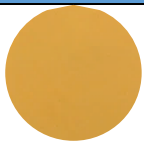



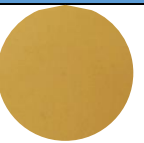
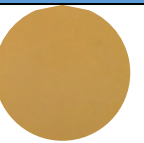









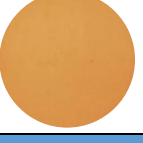
















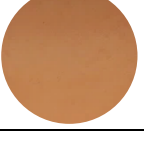
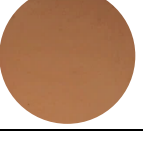
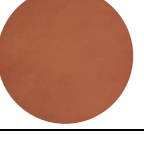
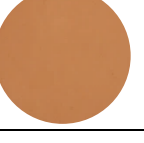
5.4.3.2.4. Barwa

Tak jak to już opisano wcześniej przy omawianiu barwy kompozytów PVC, zmiana barwy próbek PVC jest związana z degradacją PVC. W Tab. 35 przedstawiono wygląd kompozytów PVC/33-50 przed, po 7 i 28 dniach badania migracji. Badając wpływ dodatku kwasu bursztynowego w drugim etapie syntezy plastyfikatora można zauważyć, że kompozyty PVC/33-38, gdzie zastosowano plastyfikatory z najmniejszą ilością kwasu bursztynowego (0,1 : 1,0 i 0,3 : 1,0) przed badaniem migracji charakteryzowały się jasnożółtą barwą. Po przeprowadzonym badaniu migracji nie zmieniły one swojej barwy. Kompozyty PVC/39-44 zawierające plastyfikator ze średnią ilością kwasu bursztynowego (0,5 : 1,0 i 0,7 : 1,0) charakteryzowały się nieco ciemniejszą barwą od próbek PVC/33-38. Przed badaniem migracji były żółte lub jasnopomarańczowe, a po 7 czy 28 dniach badania migracji ich barwa praktycznie nie uległa zmianie. Natomiast kompozyty PVC/45-50 zawierające plastyfikator z największą ilością kwasu bursztynowego (0,9 : 1,0 i 1,1 : 1,0) przed badaniem migracji charakteryzowały się żółtą barwą, natomiast po 28 dniach badania migracji stały się ciemnopomarańczowe.

Tab. 35 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/33-50.

Migracja	PVC/33	PVC/34	PVC/35	PVC/36	PVC/37	PVC/38
0 dni						
7 dni						
28 dni						

Cd. Tab. 35 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/33-50.

Migracja	PVC/39	PVC/40	PVC/41	PVC/42	PVC/43	PVC/44
0 dni						
7 dni						
28 dni						
Migracja	PVC/45	PVC/46	PVC/47	PVC/48	PVC/49	PVC/50
0 dni						
7 dni						
28 dni						

5.4.3.2.5. Podsumowanie

Zbadano wpływ ilości kwasu bursztynowego i katalizatora dodawanych w drugim etapie syntezy plastyfikatora na jego właściwości aplikacyjne w kompozytach z PVC (próbki PVC/33-50). Najniższą migrację (po 28 dniach – 4,5-6,6%) uzyskano dla próbek PVC/48-50. Niestety kompozyty te po badaniu migracji zmieniły nieco swoją barwę. Świadczy to o nieznacznej degradacji PVC. Próbki te charakteryzowały się również najniższymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu na poziomie 140-170%, co znacząco odbiega od wyników uzyskanych dla plastyfikatorów ftalanowych (210-220%). Z kolei próbki PVC/39-41 również charakteryzowały się niską migracją (po 28 dniach – 6,9-7,4%) przy zachowaniu bardzo dobrych właściwości mechanicznych. W ich wypadku uzyskane wartości wydłużenia przy zerwaniu wyniosły 240-250%, a wytrzymałości na rozciąganie ok. 19 MPa. W próbkach tych użyto bioplastyfikatorów, w przypadku których w drugim etapie syntezy zastosowano stosunek molowy grup -COOH do grup -OH 0,5 : 1,0 oraz katalizator w ilości odpowiednio: 0,1, 0,2 i 0,3% m/m. W badanych próbkach PVC/39-41 nie zauważono większego wpływu

dotychczasowej ilości katalizatora w drugim etapie syntezy. Z tego względu do dalszych badań zdecydowano stosować katalizator w ilości 0,2% m/m, tak jak to ustalono w przypadku pierwszego etapu syntezy. Dla tak ustalonych warunków otrzymywania plastyfikatora w drugim etapie syntezy w kolejnym punkcie skupiono się na doborze warunków epoksydacji, która stanowi trzeci etap syntezy bioplastyfikatora.

5.4.4. Dobór warunków epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1

Po ustaleniu w podpunkcie 5.4.3 warunków prowadzenia procesu estryfikacji w drugim etapie syntezy plastyfikatora, kolejnym krokiem było określenie warunków reakcji epoksydacji w trzecim etapie syntezy. Do tej pory reakcję epoksydacji prowadzono w temperaturze 60°C przez 4 h dodając 11% m/m kwasu mrówkowego i 103% m/m nadtlenu wodoru jako czynników utleniających względem masy produktu z drugiego etapu syntezy. Wpływ temperatury na proces epoksydacji badano w ramach prac statutowych Łukasiewicz - ICSO "Blachownia" przed rozpoczęciem badań realizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej. Ustalono wówczas, że w małej skali (rzędu 1-3 litra) temperatura 50°C jest wystarczająca dla uzyskania wysokiej efektywności tej reakcji. W powiększonej skali rzędu 10-15 litrów konieczne jest już jednak stosowanie temperatury 60°C. Z tego względu mając na uwadze, że proces ten będzie prowadzony w skali wielkolaboratoryjnej, postanowiono nie zmieniać jego temperatury. Biorąc pod uwagę czynniki ekonomiczne podjęto badania mające na celu redukcję ilości dodawanych reagentów utleniających (kwas mrówkowy i nadtlenek wodoru), tak aby otrzymać plastyfikator o wysokiej liczbie epoksydowej, a zarazem niskiej liczbie jodowej. Badany proces epoksydacji produktów drugiego etapu syntezy prowadzono przez 6 h, pobierając i oczyszczając próbkę po każdej godzinie prowadzenia reakcji w celu wyznaczenia odpowiedniego czasu prowadzenia reakcji epoksydacji.

5.4.4.1. Charakterystyka bioplastyfikatora

W pierwszym rzędzie w skali ok. 3 kg w reaktorze ze stali kwasoodpornej o poj. 15 dm³ otrzymano estry mieszane kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego. Stanowiły one surowiec wyjściowy do badań nad doбором warunków epoksydacji w trzecim etapie syntezy. Przeprowadzenie procesu otrzymywania tych estrów w powiększonej skali pozwoliło zweryfikować ustalone dotąd warunki prowadzenia reakcji zarówno w pierwszym (OL : GP – 1,4 : 1,0; 0,2% MSA; 120°C; 6 h), jak i w drugim (gr. -COOH : gr. -OH – 0,5 : 1,0; 0,2%

MSA; 120°C; 4 h) etapie reakcji w skali wielkolaboratoryjnej. W Tab. 36 przedstawiono skład mieszaniny poreakcyjnej po pierwszym (OLGP/13) i drugim (OLGP/13/KB) etapie syntezy plastyfikatora, którego oznaczenie dokonano przy użyciu metody GC/FID i GC/MS.

Tab. 36 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora, który otrzymano w skali 3 kg w reaktorze o poj. 15 dm³ i użyto do optymalizacji trzeciego etapu syntezy.

Oznaczenie próby	OLGP/13	OLGP/13/KB
Czas syntezy (h)	6	4
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	2,5	4,3
GP (% m/m)	11,1	2,6
KB (% m/m)	-	0,0
Estry KBGP (% m/m)	-	3,3
OL (% m/m)	2,2	1,5
MOLGP (% m/m)	52,3	24,1
DOLGP (% m/m)	29,1	28,9
Estry KBOLGP (% m/m)	-	11,6
Składniki nietlotne (% m/m)	-	23,4
Inne (% m/m)	5,2	4,7

Prowadząc estryfikację kwasu oleinowego z glikolem propylenowym w powiększonej skali ok. 3 kg w reaktorze o poj. 15 dm³ po 6 h prowadzenia reakcji otrzymano liczbę kwasową 2,5 mg KOH/g. Otrzymany produkt po pierwszym etapie syntezy zawierał 52,3% m/m MOLGP i 29,1% m/m DOLGP, a wydajność tej reakcji wyniosła 64,2%.

W drugim etapie syntezy bioplastyfikatora zastosowano stosunek grup -COOH do grup -OH 0,5 : 1,0, przez co reakcję tą prowadzono przez 4 h, tak jak to miało miejsce w mniejszej skali (OLGP/12/KB/8). Po zakończonej syntezie otrzymano produkt o niskiej liczbie kwasowej równej 4,3 mg KOH/g, co świadczy o przereagowaniu dodanego kwasu bursztynowego. Porównując otrzymaną mieszaninę w skali wielkolaboratoryjnej (3kg) OLGP/13/KB zawierała podobną ilość estrów KBOLGP tj. 11,6%, co mieszanina otrzymana w skali laboratoryjnej (200 g) OLGP/12/KB/8, w której ich zawartość wyniosła 11,4% m/m. Porównywane produkty różniły się nieco zawartością MOLGP i DOLGP. W mieszaninie OLGP/13/KB pozostało 24,1 i 28,9% m/m odpowiednio MOLGP i DOLGP, z kolei w mieszaninie OLGP/12/KB/8 pozostało ich odpowiednio 10,2 i 33,8% m/m. Otrzymane estry stanowiły surowiec wyjściowy do badań optymalizacyjnych nad trzecim etapem syntezy, który stanowi reakcja epoksydacji.

Reakcję epoksydacji przeprowadzono w 9 badanych wariantach, gdzie zastosowano kwas mrówkowy w ilości 11, 9 lub 7% m/m oraz nadtlenek wodoru w ilości 100, 80 lub 60% m/m (Tab. 37). Celem tych prac było zbadanie wpływu zmniejszenia ilości stosowanych dotąd

w tym etapie reagentów tj.: kwasu mrówkowego (11% m/m) oraz nadtlenu wodoru (103% m/m) na stopień epoksydacji estrów.

Tab. 37 Zastosowane ilości kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru w próbach OLGP/13/KB/EP/1-9.

Oznaczenie próby	Kwas mrówkowy (% m/m)	Nadtlenek wodoru (% m/m)
OLGP/13/KB/EP/1	11	100
OLGP/13/KB/EP/2		80
OLGP/13/KB/EP/3		60
OLGP/13/KB/EP/4	9	100
OLGP/13/KB/EP/5		80
OLGP/13/KB/EP/6		60
OLGP/13/KB/EP/7	7	100
OLGP/13/KB/EP/8		80
OLGP/13/KB/EP/9		60

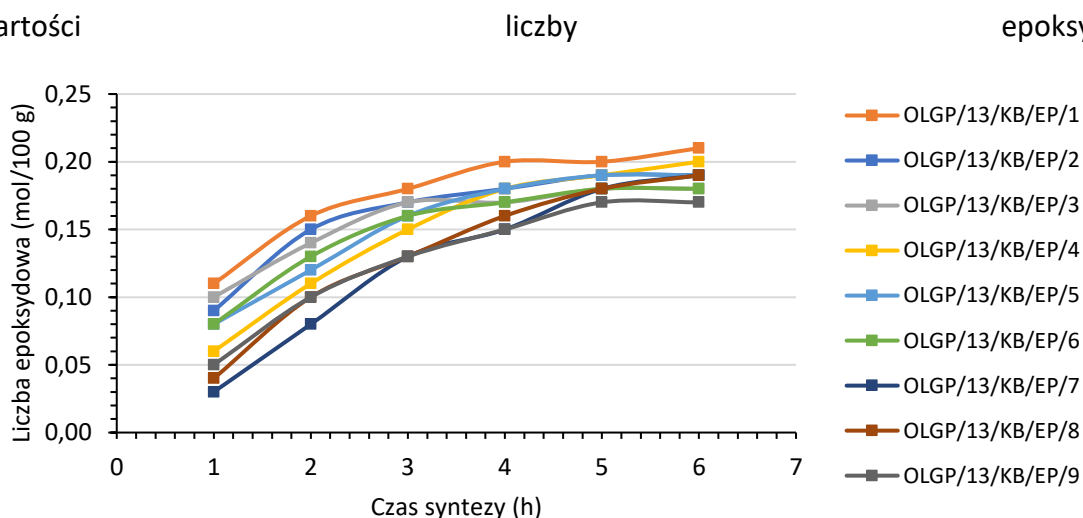
Reakcje epoksydacji prowadzono przez 6 h, pobierając co godzinę próbkę do analizy w celu ustalenia postępu reakcji. Ocenę przebiegu procesu epoksydacji dokonywano poprzez oznaczanie liczby kwasowej (Rys. 82), liczby hydroksylowej (Rys. 83), liczby epoksydowej (Rys. 80) i liczby jodowej (Rys. 81). W Tab. 38 przedstawiono ich szczegółowe wyniki dla próbek po 4 h prowadzenia reakcji epoksydacji.

Tab. 38 Liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa i hydroksylowa produktów po 4 h prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9/4h.

Oznaczenie próby	Liczba kwasowa (mg KOH/g)	Liczba epoksydowa (mol/100 g)	Liczba jodowa (g I ₂ /100 g)	Liczba hydroksylowa (mg KOH/g)
OLGP/13/KB/EP/1/4h	2,3	0,20	13	85
OLGP/13/KB/EP/2/4h	2,6	0,18	19	84
OLGP/13/KB/EP/3/4h	2,5	0,17	20	78
OLGP/13/KB/EP/4/4h	2,9	0,18	22	77
OLGP/13/KB/EP/5/4h	3,2	0,18	21	78
OLGP/13/KB/EP/6/4h	3,4	0,17	23	81
OLGP/13/KB/EP/7/4h	3,2	0,15	30	78
OLGP/13/KB/EP/8/4h	3,7	0,16	29	77
OLGP/13/KB/EP/9/4h	4,1	0,15	32	78

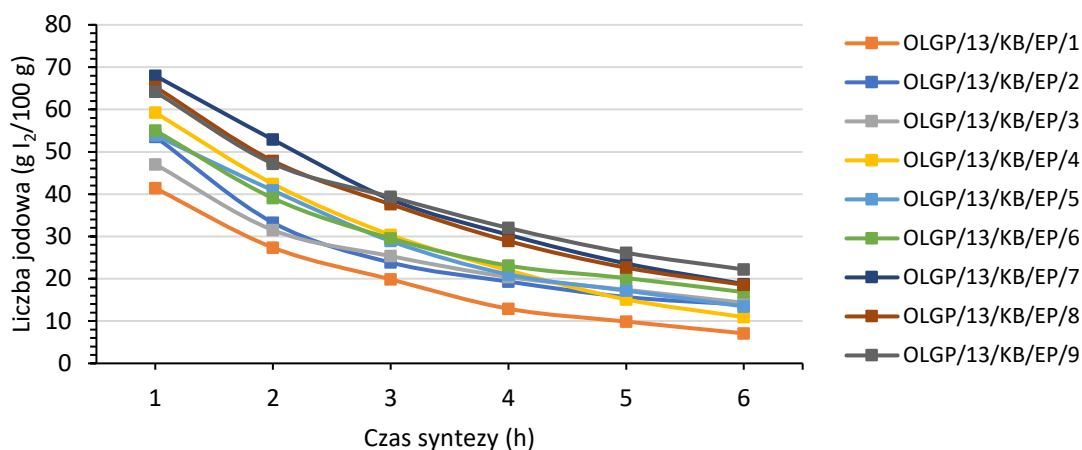
Największe wartości liczby epoksydowej uzyskano dla bioplastyfikatora OLGP/13/KB/EP/1, natomiast najmniejsze wartości liczby epoksydowej uzyskano dla bioplastyfikatora OLGP/13/KB/EP/9, co jest zrozumiałe ze względu na użycie odpowiednio największej (11% m/m HCOOH i 100% m/m H₂O₂) i najmniejszej (7% m/m HCOOH i 60% m/m H₂O₂) ilości reagentów utleniających. Liczba epoksydowa badanych bioplastyfikatorów (OLGP/13/KB/EP/1-9) rosła stopniowo, osiągając po 5 h reakcji stabilizację (Rys. 80).

Prowadzenie reakcji epoksydacji kolejną godzinę do 6 h, nie spowodowało już znacznego wzrostu liczby epoksydowej, jakie można było zaobserwować w ciągu pierwszych 4 h prowadzenia tego procesu dla każdego badanego wariantu. Po 4 h uzyskano liczbę epoksydową w zakresie 0,15-0,20 mol/100 g, natomiast po 5 h zakres ten wyniósł 0,17-0,20 mol/100 g. Co świadczy o tym, że dla reakcji w której użyto największej ilości reagentów utleniających (11% m/m HCOOH i 100% m/m H₂O₂) dłuższe niż 4 h prowadzenie reakcji epoksydacji nie powoduje już wzrostu liczby epoksydowej bioplastyfikatora. W przypadku bioplastyfikatorów, w których użyto mniejszych ilości reagentów utleniających prowadzenie reakcji epoksydacji przez 5 h wydaje się być bardziej korzystne, w wyniku uzyskania wyższych wartości



Rys. 80 Zmiana liczby epoksydowej w trakcie prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9.

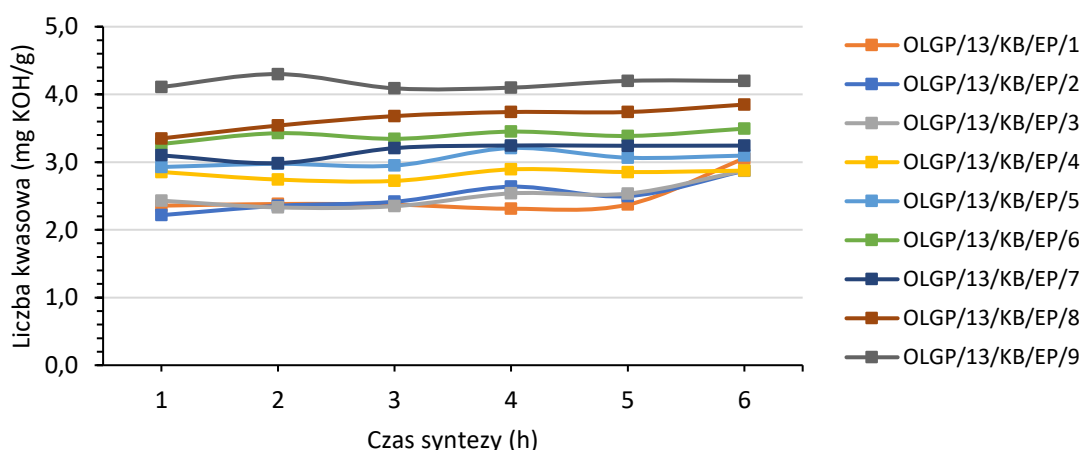
O ile liczba epoksydowa w trakcie prowadzenia reakcji epoksydacji powinna wzrastać, o tyle liczba jodowa określająca zawartość wiązań nienasyconych w badanych związkach powinna maleć. I taką zależność zaobserwowano na podstawie uzyskanych rezultatów oznaczania liczby jodowej na Rys. 81. Po 1 h prowadzenia procesu epoksydacji liczba jodowa mieściła się w zakresie 41-68 g I₂/100 g, po 4 h zmniejszyła się do 13-32 g I₂/100 g, natomiast po 6 h wyniosła 7-22 g I₂/100 g. Odwrotnie niż w przypadku liczby epoksydowej, największe wartości liczby jodowej uzyskano dla bioplastyfikatora OLGP/13/KB/EP/9 (7% m/m HCOOH i 60% m/m H₂O₂), natomiast najmniejsze wartości liczby jodowej uzyskano dla bioplastyfikatora OLGP/13/KB/EP/1(11% m/m HCOOH i 100% m/m H₂O₂). Niskie wartości liczby jodowej (poniżej 10 g I₂/100g) świadczą o niemal całkowitym przereagowaniu wiązań nienasyconych zawartych w badanych estrach.



Rys. 81 Zmiana liczby jodowej w trakcie prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9.

Wykonane wcześniej badania pokazały, że obecność nieprzereagowanych wiązań nienasyconych w strukturze zsyntetyzowanych bioplastyfikatorów ma duży wpływ na ich migrację z kompozytów PVC. Dlatego działanie otrzymanych w tej serii bioplastyfikatorów po 4 h prowadzenia reakcji epoksydacji (próbki OLGP/13/KB/EP/1-9/4h) zostało zweryfikowane w badaniach aplikacyjnych.

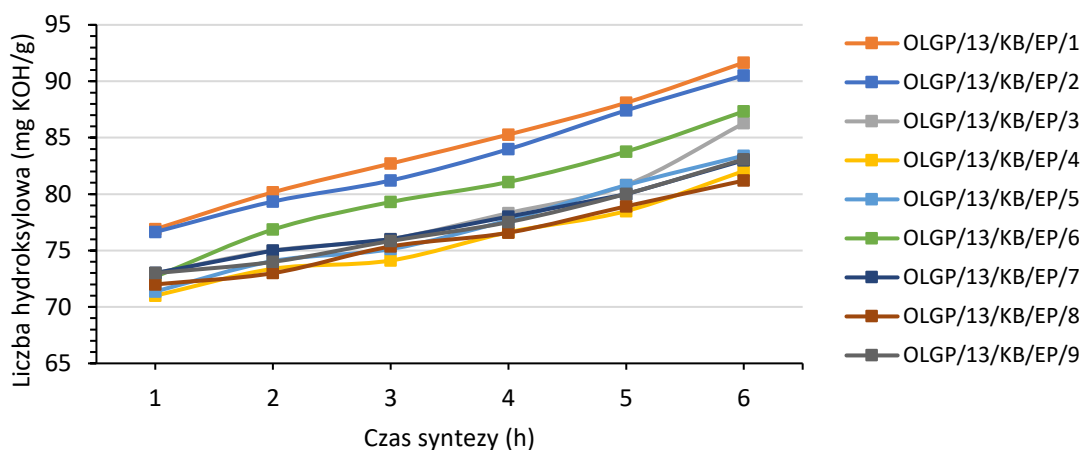
Liczba kwasowa każdego z wariantów (OLGP/13/KB/EP/1-9) w trakcie prowadzenia procesu epoksydacji nie zmieniała się znacząco w czasie i mieściła się w zakresie od 2,3 do 4,3 mg KOH/g (Rys. 82). Najniższe wartości liczby kwasowej zaobserwowano dla prób OLGP/13/KB/EP/1-3, gdzie zastosowano 11% m/m kwasu mrówkowego, natomiast największe dla próby OLGP/13/KB/EP/8-9 gdzie zastosowano 7% m/m kwasu mrówkowego.



Rys. 82 Zmiana liczby kwasowej w trakcie prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9.

Dla badanych warunków procesu epoksydacji można zaobserwować liniowy wzrost liczby hydroksylowej praktycznie dla każdego wariantu (Rys. 83). Liczba hydroksylowa po 1 h

reakcji mieściła się w zakresie 71-77 mg KOH/g, po 4 h wzrosła do 77-85 mg KOH/g, a po 6 h osiągnęła wartość 81-92 mg KOH/g. Największe wartości liczby hydroksylowej uzyskano dla bioplastyfikatora OLGP/13/KB/EP/1 (11% m/m HCOOH i 100% m/m H₂O₂) i OLGP/13/KB/EP/2 (11% m/m HCOOH i 80% m/m H₂O₂), natomiast najmniejsze dla OLGP/13/KB/EP/4 (9% m/m HCOOH i 100% m/m H₂O₂) i OLGP/13/KB/EP/8 (7% m/m HCOOH i 80% m/m H₂O₂). Wzrost wartości liczby hydroksylowej mieszaniny reakcyjnej podczas reakcji epoksydacji może mieć dwie przyczyny. Pierwszą z nich stanowi przebieg reakcji ubocznej hydrolizy estrów. Skutkuje to rozerwaniem wiązania estrowego z utworzeniem wolnych grup, hydroksylowej i karboksylowej. Jednak w badanych wariantach nie ma to raczej miejsca, na co wskazują rezultaty pomiaru wartości liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej. Parametr ten zmienia się tylko nieznacznie podczas trwania procesu epoksydacji. Drugą przyczyną zwiększania liczby hydroksylowej mieszaniny reakcyjnej jest przebieg reakcji następczych dla procesu epoksydacji. Najważniejszą z nich jest reakcja otwarcia pierścienia oksiranowego, która w obecności wody prowadzi do powstania wicynalnego diolu. Rezultaty zamieszczone na Rys. 83 oraz w Tab. 38 wyraźnie wskazują, że taki proces najprawdopodobniej zachodzi również podczas epoksydacji badanych estrów. Pod kątem zastosowania otrzymywanego w omawianym procesie produktu jako bioplastyfikatora PVC odpornego na migrację, kluczowa wydaje się możliwie najwyższa zawartość pierścieni oksiranowych w produkcie. Z drugiej strony obecność dodatkowych grup hydroksylowych w łańcuchach węglowodorowych estrów kwasu oleinowego może również przynosić pozytywny efekt. Otrzymane w ten sposób estry w miejscu pierścieni oksiranowych, zawierają dodatkowe grupy hydroksylowe, które zdolne są do oddziaływania (wiązania wodorowe) z łańcuchami polimerowymi PVC. Z tego względu również powinny być odporne na migrację. Na ustalenie jakie czynniki w największym stopniu wpływają na efektywność otrzymanych produktów jako plastyfikatorów PVC rozstrzygną wyniki badań aplikacyjnych.



Rys. 83 Zmiana liczby hydroksylowej w trakcie prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9.

5.4.4.2. Charakterystyka kompozytów PVC

Działanie wszystkich otrzymanych wariantów bioplastyfikatorów po 4 h prowadzenia reakcji epoksydacji zweryfikowano w badaniach aplikacyjnych przygotowując kompozyty PVC z 40 phr bioplastyfikatora i żelując w temperaturze 170°C przez 7,5 min. Otrzymano w ten sposób 9 kompozytów PVC, dla których wyznaczono twardość, gęstość, właściwości mechaniczne oraz migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach. Rezultaty tych badań zawarto w Tab. 39.

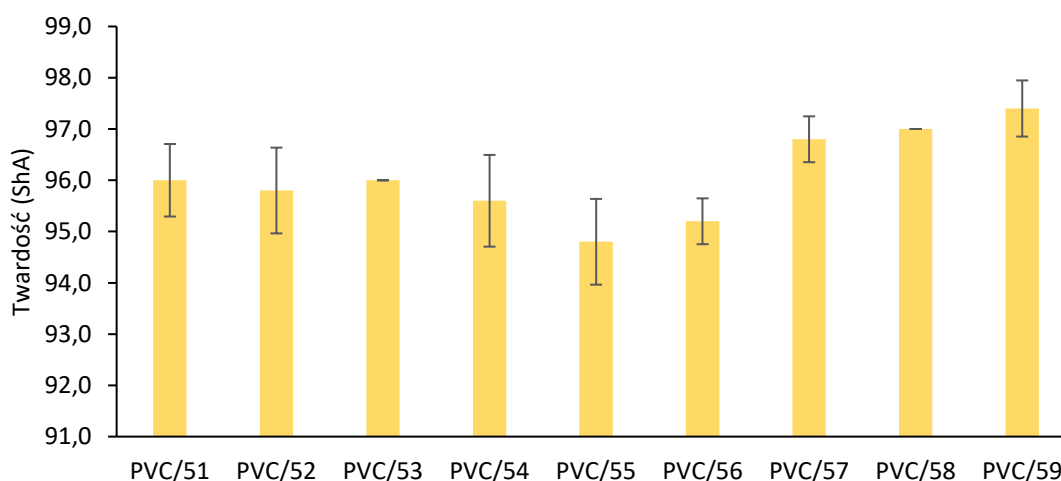
Tab. 39 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.

Lp.	Nazwa kompozytu PVC	Nazwa plastyfikatora	Twardość [ShA]	Gęstość [g/cm ³]	TS [MPa]	EB [%]	Migracja plastyfikatora [%]	
							po 7 dniach	po 28 dniach
1.	PVC/51	OLGP/13/KB/EP/1	96,0±0,7	1,320±0,000	18,8±2,6	180±40	6,6±0,0	8,6±0,2
2.	PVC/52	OLGP/13/KB/EP/2	95,8±0,8	1,311±0,003	18,7±1,3	180±15	6,7±0,1	9,9±0,1
3.	PVC/53	OLGP/13/KB/EP/3	96,0±0,0	1,312±0,002	19,8±3,9	190±55	8,2±0,2	10,9±0,2
4.	PVC/54	OLGP/13/KB/EP/4	95,6±0,9	1,317±0,002	22,4±1,6	240±21	9,5±0,1	12,1±0,1
5.	PVC/55	OLGP/13/KB/EP/5	94,8±0,8	1,319±0,001	19,9±3,3	230±50	8,4±0,3	11,9±0,3
6.	PVC/56	OLGP/13/KB/EP/6	95,2±0,4	1,318±0,001	22,1±1,5	220±30	9,2±0,2	12,3±0,2
7.	PVC/57	OLGP/13/KB/EP/7	96,8±0,4	1,315±0,002	23,8±0,1	270±5	12,1±0,4	18,2±0,1
8.	PVC/58	OLGP/13/KB/EP/8	97,0±0,0	1,317±0,001	23,1±1,3	250±21	10,8±0,0	15,9±0,2
9.	PVC/59	OLGP/13/KB/EP/9	97,4±0,5	1,314±0,001	23,1±1,5	250±29	14,5±0,1	20,5±0,6

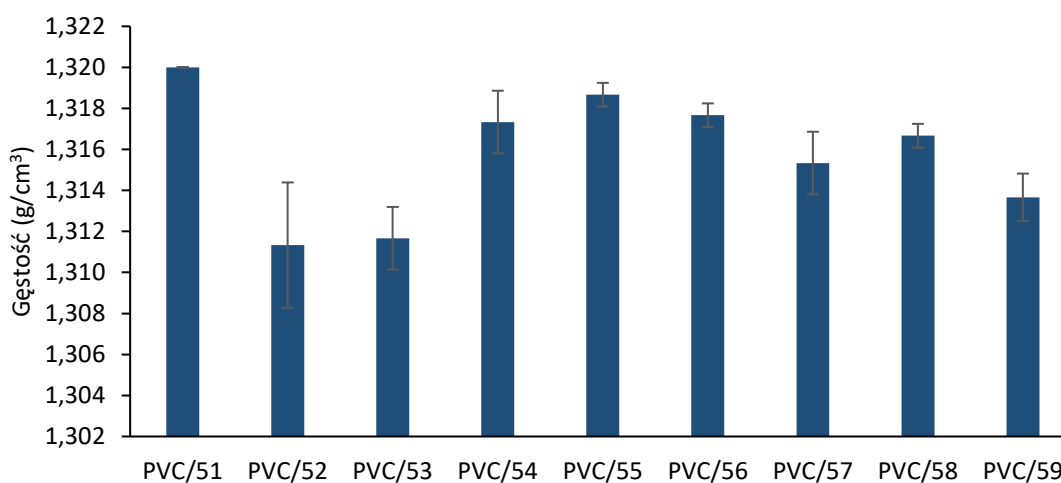
Objaśnienia: TS – wytrzymałość na rozciąganie; EB – wydłużenie przy zerwaniu

5.4.4.2.1. Twardość i gęstość

Dla wszystkich uzyskanych kompozytów PVC/51-59 twardość mieści się w zakresie ok. 95-97 ShA (Rys. 84). Najniższą wartość twardości uzyskano dla próbki PVC/55 (94,8 ShA), natomiast najwyższą dla próbki PVC/59. Można zaobserwować, że w przypadku wariantów do których w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora zastosowano najmniejszą ilość kwasu mrówkowego tj. 7% m/m, próbki PVC z udziałem tych bioplastyfikatorów charakteryzowały się najwyższymi wartościami twardości (PVC/57-59). Z kolei próbki PVC z udziałem bioplastyfikatora, gdzie do epoksydacji użyto 9% m/m, charakteryzowały się najmniejszymi wartościami twardości (PVC/54-56). Gęstość kompozytów PVC/51-59 była bardzo podobna i zbliżona do siebie od 1,31 do 1,32 g/cm³ (Rys. 85). Najniższą wartość gęstości uzyskano dla próbki PVC/52 (1,311 g/cm³), natomiast największą dla próbki PVC/51 (1,320 g/cm³).



Rys. 84 Twardość kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.

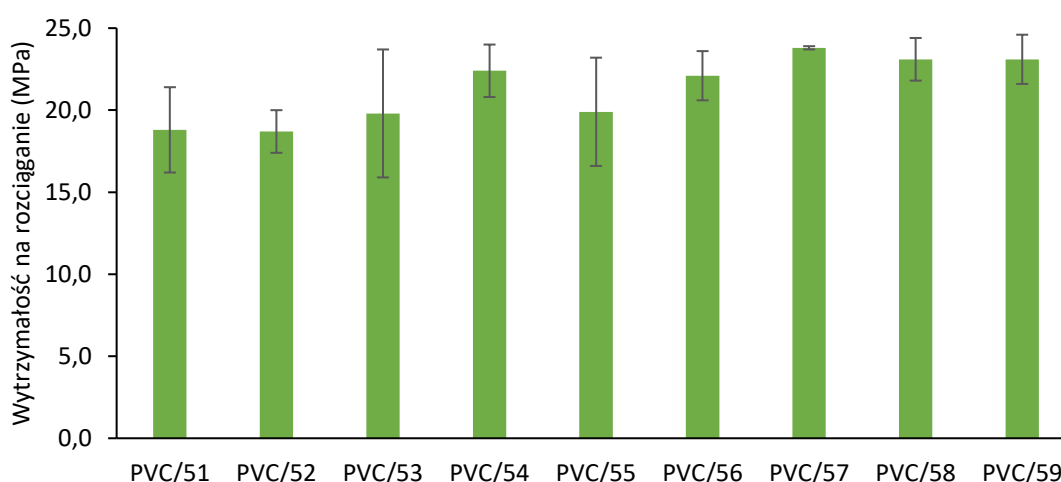


Rys. 85 Gęstość kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.

5.4.4.2.2. Właściwości mechaniczne

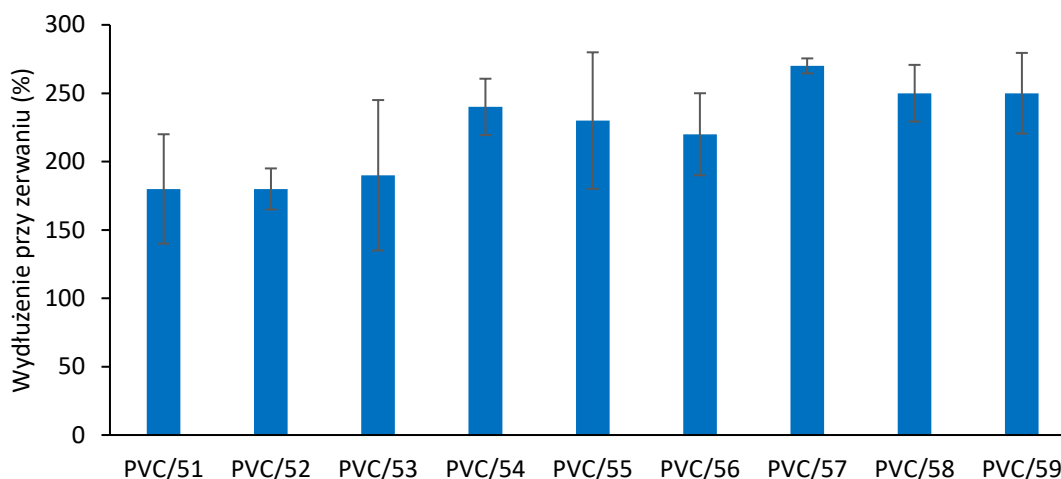
Określono wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC/51-59, a wyniki tych badań przedstawiono szczegółowo w Tab. 39. Na Rys. 86 i Rys. 87 zilustrowano główne trendy i zależności pomiędzy badanymi kompozytami.

Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC/51-59 mieści się w zakresie 19-24 MPa (Rys. 86). Można zaobserwować, że próbki PVC/57-59 (gdzie zastosowano w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora najmniejszą ilość kwasu mrówkowego tj. 7% m/m) charakteryzowały się najwyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie – 23-24 MPa. Z kolei próbki PVC/51-53 (gdzie zastosowano w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora największą ilość kwasu mrówkowego tj. 11% m/m) charakteryzowały się najmniejszymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie – 19-20 MPa.



Rys. 86 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.

W przypadku wydłużenia przy zerwaniu kompozytów PVC/51-59 uzyskano wartości mieszczące się w zakresie 180-270% (Rys. 87). Wyniki te pokazują, że im więcej użyto w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora kwasu mrówkowego tym mniejsze wartości wytrzymałości na rozciąganie otrzymano. Tak jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie próbki PVC/57-59 (gdzie w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora zastosowano najmniejszą ilość kwasu mrówkowego tj. 7% m/m) charakteryzowały się najwyższymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu – 250-270%. Próbki PVC/54-56 (gdzie w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora zastosowano 9% m/m kwasu mrówkowego) charakteryzowały się mniejszymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu – 220-240%. Z kolei próbki PVC/51-53 (gdzie w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora zastosowano największą ilość kwasu mrówkowego tj. 11% m/m) charakteryzowały się najmniejszymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu – 180-190%.



Rys. 87 Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.

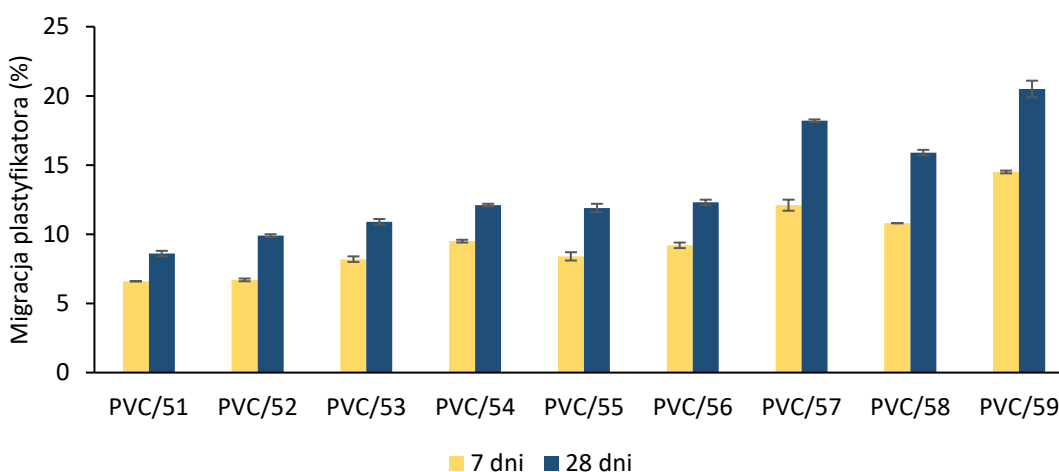
5.4.4.2.3. Migracja plastyfikatora

Ważnym parametrem określającym efektywność plastyfikatora jest jego migracja z matrycy polimerowej. Tak jak w podpunkcie 5.4.3.2.3 spośród badanych kompozytów PVC, tak i w tym zestawieniu (PVC/51-59) najbardziej pożądanym rezultatem jest otrzymanie bioplastyfikatora, który będzie się charakteryzował największą odpornością na migrację przy zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych. Migrację plastyfikatora określono po 7 i 28 dniach, a szczegółowe wyniki przedstawiono w Tab. 39, natomiast na Rys. 88 zilustrowano główne trendy i zależności pomiędzy badanymi kompozytami PVC.

Tak jak to miało miejsce w przypadku próbek PVC/33-50, tak i w przypadku próbek PVC/51-59 otrzymane wartości liczby epoksydowej, jodowej i hydroksylowej mają kluczowy wpływ na migrację plastyfikatora z matrycy polimerowej. Wysoka liczba epoksydowa wskazuje na obecność większej liczby grup oksiranowych, które mogą tworzyć stabilne wiązania chemiczne z PVC, ograniczając migrację plastyfikatora. Z kolei niska liczba jodowa oznacza mniejszą ilość nienasyconych wiązań w łańcuchach węglowodorowych, co zwiększa stabilność chemiczną plastyfikatora i zmniejsza jego skłonność do utleniania i degradacji. Natomiast wysoka liczba hydroksylowa, oznaczająca większą ilość grup hydroksylowych, zwiększa polarność plastyfikatora i jego zdolność do oddziaływań z PVC, co również może ograniczyć jego migrację.

Najwyższą migrację plastyfikatora tj. 10,8-14,5% po 7 dniach i 15,9-20,5% po 28 dniach wykazywały próbki PVC/57-59. Bioplastyfikatory użyte w tych próbkach (OLGP/13/KB/7-9/EP/4h) charakteryzowały się najwyższą liczbą jodową (29-32 g I₂/100 g), ale też najniższą liczbą epoksydową (0,15-0,16 mol/100 g) i najniższą liczbą hydroksylową (77-78 mg KOH/g)

spośród badanej serii bioplastyfikatorów, gdyż zostały otrzymane z najmniejszą ilością kwasu mrówkowego tj. 7% m/m. Natomiast najmniejsze wartości migracji zaobserwowano dla próbek PVC/51-53, gdzie migracja po 7 dniach wyniosła 6,6-8,2%, a po 28 dniach 8,6-10,9%. Bioplastyfikatory użyte w tych próbkach (OLGP/13/KB/1-3/EP/4h) otrzymano z największą ilością kwasu mrówkowego tj. 11% m/m, przez co charakteryzowały się najniższą liczbą jodową (13-20 g I₂/100 g) oraz najwyższą liczbą epoksydową (0,17-0,20 mol/100 g) i liczbą hydroksylową (78-85 mg KOH/g) spośród badanych w tym zestawieniu. Można również zaobserwować dla tych próbek PVC/51-53, że wraz ze zmniejszeniem ilości użytego nadtlenu wodoru w reakcji epoksydacji wartość liczby epoksydowej maleje, natomiast liczba jodowa rośnie, a co za tym idzie wzrasta także migracja plastyfikatora. W ten sposób potwierdzono, że efektywność procesu epoksydacji ma bardzo silny wpływ na odporność otrzymanych bioplastyfikatorów na migrację z matrycy polimerowej. Kompozyty PVC/54-56 charakteryzowały się bardzo podobnymi wartościami migracji bez względu na ilość zastosowanego w trzecim etapie syntezy nadtlenu wodoru i otrzymano wartości na poziomie 9% po 7 dniach i 12% po 28 dniach. Bioplastyfikatory użyte w tych próbkach charakteryzowały się także zbliżonymi wartościami liczby jodowej (21-23 g I₂/100 g), liczby epoksydowej (0,17-0,18 mol/100 g) i liczby hydroksylowej (77-81 mg KOH/g).







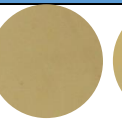


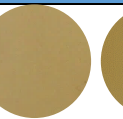
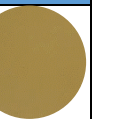


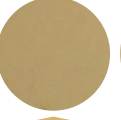



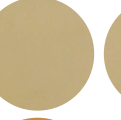

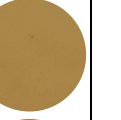





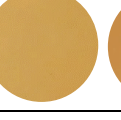
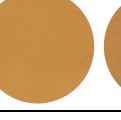
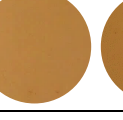

Rys. 88 Migracja plastyfikatora po 7 i 28 dniach z kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.

5.4.4.2.4. Barwa

W Tab. 40 przedstawiono wygląd kompozytów PVC/51-59 przed (0 dni) oraz po 7 i 28 dniach badania migracji. Przed wykonaniem badania migracji kompozyty PVC/51-59 charakteryzowały się barwą jasnożółtą lub beżową. Po 7 dniach badania migracji barwa otrzymanych krążków praktycznie się nie zmieniła. Z kolei po 28 dniach badania migracji barwa

kompozytów PVC/51-59 uległa niewielkim zmianom i otrzymano krążki barwy żółtej lub jasnopomarańczowej. Oceniając wpływ ilości użytych w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora reagentów (kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru) można zauważyć, taką samą relację zmiany barwy jak dla wartości migracji. Im większa była migracja tym barwa otrzymanych krążków PVC była ciemniejsza. Kompozyty PVC/51-53 charakteryzowały się najmniejszą migracją, a otrzymane krążki były najjaśniejsze, z kolei kompozyty PVC/57-59 charakteryzowały się największą migracją i otrzymane krążki były najciemniejsze spośród badanych w tym zestawieniu. Oznacza to, że te same elementy struktury decydują o odporności plastyfikatora na migrację jak i stabilności termicznej kompozytu z jego dodatkiem.

Tab. 40 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/51-59.

Migracja	PVC/51	PVC/52	PVC/53	PVC/54	PVC/55	PVC/56	PVC/57	PVC/58	PVC/59
0 dni									
7 dni									
28 dni									

5.4.4.2.5. Podsumowanie

Celem opisanych badań w tym podpunkcie było sprawdzenie możliwości zmniejszenia ilości reagentów utleniających tj. kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru używanych w reakcji epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora. Określone dotąd warunki otrzymywania bioplastyfikatora pozwoliły otrzymać migrację po 7 dniach na poziomie 5-6%, a po 28 dniach na poziomie 7-8% przy zachowaniu bardzo dobrych właściwości mechanicznych tj. 19-20 MPa wytrzymałości na rozciąganie i 240-250% wydłużenia przy zerwaniu. Stosując mniejsze ilości kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru od wcześniej stosowanych (11% m/m HCOOH i 103% m/m H₂O₂) nie uzyskano lepszych wyników migracji czy właściwości mechanicznych. Dlatego, aby bioplastyfikator charakteryzował się niską liczbą jodową oraz wysoką liczbą epoksydową konieczne jest prowadzenie reakcji epoksydacji z największą badaną ilością kwasu mrówkowego tj. 11% m/m oraz z największą badaną ilością nadtlenu

wodoru tj. 100% m/m. Ilości te zostały zweryfikowane w trakcie dalszych badań w powiększonej skali 3 kg i 6 kg.

5.4.5. Synteza bioplastyfikatora wariant 1 w skali 3 kg oraz 6 kg w reaktorze o pojemności 15 dm³

Określone w poprzednich podpunktach optymalne warunki syntezy bioplastyfikatora wariant 1 zostały zweryfikowane w skali wielkolaboratoryjnej, otrzymując w jednym cyklu produkcyjnym bioplastyfikator w ilości 3 kg i 6 kg w reaktorze ze stali kwasoodpornej o pojemności 15 dm³.

Proces otrzymywania bioplastyfikatora wariant 1 przeprowadzono w sposób ustalony w poprzednich podpunktach, gdzie ustalono optymalne warunki syntezy:

- ETAP 1 (podpunkt 5.1.1) tj. stosunek OL : GP – 1,0 : 1,4, temperatura – 120°C, czas reakcji – 6 h, ilość katalizatora MSA – 0,2% m/m.
- ETAP 2 (podpunkt 5.4.3) tj. stosunek grup -COOH do grup -OH – 0,5 : 1,0, temperatura – 120°C, czas reakcji – 4 h, ilość katalizatora MSA – 0,2% m/m.
- ETAP 3 (podpunkt 5.4.4) tj. ilość HCOOH – 11% m/m, ilość H₂O₂ – 100% m/m temperatura – 60°C, czas reakcji – 4 h.

Przeprowadzono dwie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 w skali wielkolaboratoryjnej. Próbę oznaczoną OLGP/14/KB/EP otrzymano w ilości 3 kg, natomiast próbę OLGP/15/KB/EP w ilości 6 kg.

5.4.5.1. Charakterystyka bioplastyfikatora

Otrzymywanie bioplastyfikatora OLGP/14/KB/EP w skali 3 kg przeprowadzono zgodnie z ustalonymi, wyżej wymienionymi parametrami syntezy.

Parametry prowadzenia pierwszego etapu syntezy w skali 6 kg (OLGP/15/KB/EP) pozostały niezmienione, lecz w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora czas reakcji wydłużono do 6 h, ponieważ liczba kwasowa po 4 godzinach była stosunkowo wysoka (20,2 mg KOH/g), a po 6 godzinach wynosiła 7,4 mg KOH/g. Wolniejszy przebieg drugiego etapu przy podwójnej ilości substratów skłonił do podjęcia decyzji również o wydłużeniu procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy do 8 h zamiast standardowych 4 h. Podczas reakcji epoksydacji

pobierano próbki do badań także po 4 i 6 h, co pozwoliło zweryfikować i określić optymalny czas prowadzenia reakcji epoksydacji w skali wielkolaboratoryjnej.

W Tab. 41 przedstawiono skład mieszaniny poreakcyjnej po pierwszym (OLGP/14 i OLGP/15) i drugim (OLGP/14/KB i OLGP/15/KB) etapie syntezy bioplastyfikatora, który został oznaczony przy użyciu metody GC/FID i GC/MS.

Tab. 41 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora, który otrzymano w skali 3 kg (OLGP/14) i 6 kg (OLGP/15).

Oznaczenie próby	ETAP 1		ETAP 2	
	OLGP/14	OLGP/15	OLGP/14/KB	OLGP/15/KB
Czas syntezy (h)	6	6	4	6
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	5,9	2,2	4,6	7,4
GP (% m/m)	10,2	10,7	3,0	2,3
KB (% m/m)	-	-	0,0	0,2
Estry KBGP (% m/m)	-	-	3,7	3,2
OL (% m/m)	2,5	1,4	2,6	5,0
MOLGP (% m/m)	52,9	53,5	19,7	20,8
DOLGP (% m/m)	29,3	29,1	29,0	27,1
Estry KBOLGP (% m/m)	-	-	12,8	11,5
Składniki nietlotne (% m/m)	-	-	23,6	24,7
Inne (% m/m)	5,1	5,5	5,6	5,3
Wydajność (%)	63,8	63,6	-	-

Prowadząc estryfikację kwasu oleinowego z glikolem propylenowym w skali wielkolaboratoryjnej, dla wielkości partii ok. 3 kg (OLGP/14) jak i ok. 6 kg (OLGP/15) pierwszy etap prowadzono w taki sam sposób, otrzymując po 6 h prowadzenia reakcji liczbę kwasową odpowiednio 5,9 mg KOH/g oraz 2,2 mg KOH/g. Zawartość poszczególnych składników otrzymanej mieszaniny reakcyjnej po pierwszym etapie syntezy był bardzo zbliżony do siebie, co świadczy o powtarzalności tej reakcji i braku problemów w przeskalowaniu procesu do wielkości partii 6 kg. Otrzymany produkt po pierwszym etapie syntezy zawierał 52,9% m/m MOLGP i 29,3% m/m DOLGP dla próby OLGP/14, z kolei dla próby otrzymano 53,5% m/m MOLGP i 29,1% m/m DOLGP, a wydajność tych reakcji wyniosła odpowiednio 63,8% i 63,6%.

W drugim etapie syntezy bioplastyfikatora także otrzymano zbliżone ilości poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej zarówno dla partii ok. 3 kg (OLGP/14) jak i ok. 6 kg (OLGP/15) mimo prowadzenia reakcji o 2 h dłużej w skali 6 kg. Potwierdza to, że ważnym aspektem jest osiągnięcie niskiej wartości liczby kwasowej, którą w przypadku próby OLGP/15/KB osiągnięto dopiero po 6 h syntezy (7,4 mg KOH/g), natomiast dla próby OLGP/14/KB osiągnięto niską liczbę kwasową (4,6 mg KOH/g) już po 4 h prowadzenia reakcji.

Skład chemiczny obydwu bioplastyfikatorów był podobny i otrzymano ok. 3,5% m/m estrów KBGP, ok. 12% m/m estrów KBOLGP, z kolei zawartość MOLGP wyniosła ok. 20% m/m, a DOLGP ok. 28% m/m. Uzyskane składy chemiczne potwierdzają powtarzalność reakcji estryfikacji w drugim etapie syntezy bioplastyfikatora, a wydłużenie czasu reakcji nie wpływa negatywnie na jakość produktu. Z kolei dalsze zwiększanie skali procesu będzie wymagało, na przykład, intensyfikacji mieszania.

Trzeci etap stanowiła reakcja epoksydacji, którą prowadzono w taki sam sposób dla obydwu omawianych bioplastyfikatorów z tą różnicą, że w skali ok. 6 kg (OLGP/15/KB/EP), proces ten prowadzono 8 h (4 h dłużej), z obawy, że w zwiększonej skali proces epoksydacji może nie być wystarczająco szybki, pobierając próbkę po 4 i 6 h. Tak jak wcześniej założono, że skład chemiczny bioplastyfikatora po reakcji epoksydacji się nie zmienia, natomiast utlenieniu ulegają wiązania nienasycone. W Tab. 42 przedstawiono wartości liczby kwasowej, epoksydowej, jodowej i hydroksylowej po pierwszym, drugim i trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora, a także zawartość wody w końcowym produkcie.

Tab. 42 Liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa i hydroksylowa, a także zawartość wody bioplastyfikatorów otrzymanych w skali 3 lub 6 kg po pierwszym, drugim i trzecim etapie syntezy.

Oznaczenie próby OLGP/		Liczba kwasowa (mg KOH/g)	Liczba epoksydowa (mol/100 g)	Liczba jodowa (g I ₂ /100 g)	Liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	Liczba estrowa (mg KOH/g)	Zawartość wody (% m/m)
ETAP 1	14	5,9±0,1	-	67,8±0,1	224±1	147±1	-
	15	3,2±0,2	-	69,6±0,1	226±1	152±1	-
ETAP 2	14/KB	4,6±0,1	-	62,2±0,1	112±1	234±1	-
	15/KB	7,4±0,2	-	61,0±0,5	102±1	217±1	-
ETAP 3	14/KB/EP	3,6±0,1	0,191±0,001	8,5±0,0	90±1	234±1	0,18±0,03
	15/KB/EP/4h	20,1±0,3	0,083±0,001	42,3±0,1	74±1	-	0,14±0,01
	15/KB/EP/6h	12,6±0,2	0,093±0,002	39,2±0,2	76±1	-	0,21±0,02
	15/KB/EP/8h	7,5±0,2	0,092±0,002	36,7±0,1	78±0	228±1	0,09±0,01

Scharakteryzowano mieszaninę reakcyjną po pierwszym i drugim etapie syntezy bioplastyfikatora otrzymanego zarówno w skali 3 kg (OLGP/14 i OLGP/14/KB), jak i 6 kg (OLGP/15 i OLGP/15/KB), oznaczając m.in. liczbę jodową, hydroksylową czy estrową. Produkt po pierwszym etapie syntezy charakteryzował się liczbą jodową zbliżoną do 70 g I₂/100 g, liczbą hydroksylową ok. 225 mg KOH/g oraz liczbą estrową ok. 150 mg KOH/g. Po dodatku kwasu bursztynowego w drugim etapie syntezy wartości te uległy zmianie, otrzymując liczbę jodową bliską 60 g I₂/100 g, liczba hydroksylowa zmniejszyła się do ok. 100-110 mg KOH/g,

z kolei liczba estrowa wzrosła do wartości ok. 220-230 mg KOH/g. Wskazuje to na przereagowanie grup hydroksylowych z glikolu propylenowego i MOLGP oraz powstanie w ich miejsce grup estrowych.

Biorąc pod uwagę wcześniej omawiane wyniki, można przypuszczać, że bioplastyfikator OLGP/14/KB/EP otrzymany w skali 3 kg będzie kompatybilny z PVC oraz będzie charakteryzował się odpornością na migrację. Wskazuje na to wysoka liczba epoksydowa (0,19 mol/100 g) i hydroksylowa (90 mg KOH/g) oraz niska liczba jodowa (8,5 g I₂/100 g). Natomiast bioplastyfikator OLGP/15/KB/EP otrzymany w skali 6 kg najprawdopodobniej będzie charakteryzował się niską odpornością na migrację. Mimo, że reakcję epoksydacji wydłużono do 8 h, nie pozwoliło to w tak dużej skali otrzymać produktu o wysokiej liczbie epoksydowej i niskiej liczbie jodowej. Po 8 h reakcji uzyskano liczbę epoksydową 0,09 mol/100 g i liczbę jodową 36,7 g I₂/100 g. Z uwagi na niezadowalające wyniki liczby epoksydowej i jodowej, podjęto decyzję o przeprowadzeniu kolejnej próby syntezy bioplastyfikatora w skali 6 kg (OLGP/16/KB/EP). Z powodu ograniczeń aparaturowych nie było możliwe zwiększenie szybkości mieszania, w związku z czym trzeci etap procesu został podzielony na dwie części, a reakcję epoksydacji przeprowadzono dwukrotnie w skali 3 kg co rozwiązało problem. Trudności napotkane podczas przeskalowania trzeciego etapu syntezy plastyfikatora mogą wynikać z nieefektywnego mieszania przy prawie całkowitym wymaganym dla założonej ilości bioplastyfikatora wypełnieniu reaktora. Reakcja epoksydacji zachodzi na granicy faz, przez co wymagane jest intensywne mieszanie, które zwiększa powierzchnię kontaktu. Jest to konieczne, aby zapewnić odpowiednią interakcję między fazą organiczną, w której znajdują się estry z wiązaniami nienasyconymi, a fazą wodną w której znajdują się utleniacz. W przemyśle istnieją odpowiednie rozwiązania aparaturowe, które mogą zapewnić odpowiednią burzliwość przepływu reagentów podczas procesu epoksydacji. Pojawiające się wyzwania będą rozwiązywane podczas planowanych kolejnych etapów skalowania procesu i uzyskiwania wyższych stanów gotowości technologicznej.

Otrzymywanie bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP przeprowadzono w taki sam sposób i w takich samych warunkach, co otrzymywanie bioplastyfikatora OLGP/15/KB/EP, z tą różnicą, że trzeci etap przeprowadzono dwukrotnie, dzieląc mieszaninę reakcyjną po drugim etapie na dwie części. W Tab. 43 przedstawiono skład mieszaniny poreakcyjnej po pierwszym (OLGP/16) i drugim (OLGP/16/KB) etapie syntezy bioplastyfikatora, który został oznaczony przy użyciu metody GC/FID i GC/MS.

Tab. 43 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora OLGP/16, który otrzymano w skali 6 kg.

Oznaczenie próby	ETAP 1	ETAP 2
	OLGP/16	OLGP/16/KB
Czas syntezy (h)	6	6
Liczba kwasowa (mg KOH/g)	2,2	5,6
GP (% m/m)	10,5	2,3
KB (% m/m)	-	0,0
Estry KBGP (% m/m)	-	2,9
OL (% m/m)	2,4	2,4
MOLGP (% m/m)	52,0	24,2
DOLGP (% m/m)	28,8	29,9
Estry KBOLGP (% m/m)	-	12,6
Składniki nietolne (% m/m)	-	20,7
Inne (% m/m)	6,3	5,2
Wydajność (%)	63,7	-

Po pierwszym etapie syntezy otrzymano produkt o liczbie kwasowej 2,2 mg KOH/g, który zawierał 52% m/m MOLGP oraz 28,8% DOLGP, a wartości te są bardzo zbliżone do tych otrzymanych m.in. dla OLGP/14 czy OLGP/15, co po raz kolejny potwierdza powtarzalność tej reakcji, której wydajność wyniosła 63,7%. W drugim etapie po dodaniu kwasu bursztynowego również otrzymano zbliżone wartości najważniejszych składników mieszaniny reakcyjnej, otrzymując 2,9% m/m estrów KBGP, 12,6% m/m estrów KBOLGP, z kolei zawartość MOLGP wyniosła 24,2% m/m, a DOLGP 29,9% m/m. Oprócz składu chemicznego oznaczono także wartości liczby kwasowej, epoksydowej, jodowej i hydroksylowej po pierwszym, drugim i trzecim etapie syntezy tego bioplastyfikatora, a także zawartość wody w końcowym produkcie, które przedstawiono w Tab. 44.

Tab. 44 Liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa i hydroksylowa, a także zawartość wody bioplastyfikatora otrzymanego w skali 6 kg po pierwszym, drugim i trzecim etapie syntezy.

Oznaczenie próby OLGP/	Liczba kwasowa (mg KOH/g)	Liczba epoksydowa (mol/100 g)	Liczba jodowa (g I ₂ /100 g)	Liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	Liczba estrowa (mg KOH/g)	Zawartość wody (% m/m)
ETAP 1 OLGP/16	2,2±0,3	-	70,2±0,5	224±2	155±1	-
ETAP 2 OLGP/16/KB	5,6±0,2	-	64,1±0,5	90±2	244±1	-
ETAP 3 OLGP/16/KB/EP	4,9±0,2	0,185±0,001	1,2±0,1	81±1	247±1	0,12±0,02

Bioplastyfikator po pierwszym etapie syntezy (OLGP/16) charakteryzował się liczbą jodową 70,2 g I₂/100 g, liczbą hydroksylową 224 mg KOH/g oraz liczbą estrową 155 mg KOH/g, a wartości te są bardzo zbliżone do tych otrzymanych dla OLGP/14 i OLGP/15. Po dodatku

kwasy bursztynowe w drugim etapie syntezy (OLGP/16/KB) liczba jodowa wyniosła 64,1 g I₂/100 g, liczba hydroksylowa zmniejszyła się do 90 mg KOH/g, a liczba estrowa wzrosła do wartości 244 mg KOH/g, co również stwierdzono w przypadku OLGP/14/KB i OLGP/15/KB. Natomiast bioplastyfikator po trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP) charakteryzował się niską zawartością wody (0,12% m/m) bardzo niską liczbą jodową (1,2 g I₂/100 g), a zarazem wysoką liczbą epoksydową (0,185 mol/100 g), hydroksylową (81 mg KOH/g) i estrową (247 mg KOH/g). Otrzymane wartości tych poszczególnych parametrów pozwalają na uzyskanie bioplastyfikatora odpornego na migrację, co zostało potwierdzone w dalszych badaniach aplikacyjnych. Natomiast dla bioplastyfikatora otrzymanego w skali wielkolaboratoryjnej, charakteryzującego się najlepszymi właściwościami uplastyczniającymi oraz odpornością na migrację, została przeprowadzona jego pełna charakterystyka, m.in. potwierdzająca jego strukturę z wykorzystaniem spektroskopii NMR i FTIR, określająca jego stabilność termiczną, biodegradację, barwę czy właściwości fizykochemiczne takie jak lepkość czy gęstość.

5.4.5.2. Charakterystyka kompozytów PVC

Otrzymane w skali wielkolaboratoryjnej bioplastyfikatory zarówno ten otrzymany w skali 3 kg (OLGP/14/KB/EP), jak i te otrzymane w skali 6 kg (OLGP/15/KB/EP – dla trzech różnych czasów prowadzenia reakcji epoksydacji: 4, 6 i 8 h oraz OLGP/16/KB/EP), ich zastosowanie zostało zweryfikowane w badaniach aplikacyjnych. Przygotowano kompozyty PVC z 40 phr każdego rodzaju bioplastyfikatora, żelując je w temperaturze 170°C przez 7,5 min. Otrzymano w ten sposób 5 kompozytów PVC (próbki PVC/60-64) dla których wyznaczono twardość, gęstość, właściwości mechaniczne oraz migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach.

5.4.5.2.1. Twardość i gęstość

Wyniki twardości i gęstości, jakie uzyskano dla kompozytów PVC/60-64 przedstawiono w Tab. 45. Otrzymane wyniki są bardzo zbliżone do siebie, a także do wyników twardości i gęstości otrzymanych m.in. dla kompozytów PVC/51-59 (5.4.4.2.1). Uzyskano twardość na poziomie ok. 96 ShA, z kolei gęstość wyniosła ok. 1,31 g/cm³, co świadczy o tym, że przebieg reakcji epoksydacji (wartość liczby epoksydowej czy jodowej) nie ma wpływu na uzyskane wartości twardości i gęstości.

Tab. 45 Twardość i gęstość kompozytów PVC/60-64.

Lp.	Nazwa próbki PVC	Nazwa plastyfikatora	Twardość [ShA]	Gęstość [g/cm ³]
1.	PVC/60	OLGP/14/KB/EP	95,6±0,5	1,317±0,002
2.	PVC/61	OLGP/15/KB/EP/4h	96,8±0,1	1,307±0,001
3.	PVC/62	OLGP/15/KB/EP/6h	96,6±0,3	1,308±0,001
4.	PVC/63	OLGP/15/KB/EP/8h	96,6±0,1	1,311±0,002
5.	PVC/64	OLGP/16/KB/EP	96,0±0,0	1,310±0,001

5.4.5.2.2. Właściwości mechaniczne

W celu wyznaczenia właściwości mechanicznych kompozytów PVC/60-64, określono ich wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu, a wyniki tych badań przedstawiono w Tab. 46.

Tab. 46 Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC/60-64.

Lp.	Nazwa próbki PVC	Nazwa plastyfikatora	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
1.	PVC/60	OLGP/14/KB/EP	24,9±2,9	250±36
2.	PVC/61	OLGP/15/KB/EP/4h	18,2±2,1	160±25
3.	PVC/62	OLGP/15/KB/EP/6h	20,2±3,3	200±28
4.	PVC/63	OLGP/15/KB/EP/8h	18,8±4,2	160±33
5.	PVC/64	OLGP/16/KB/EP	22,0±1,3	250±20

W przypadku wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC/60-64 można zaobserwować wpływ przebiegu trzeciego etapu syntezy bioplastyfikatora. A mianowicie próbki PVC/60 i PVC/64, zawierające bioplastyfikator o niskiej liczbie jodowej (8,5/1,2 g I₂/100 g) oraz wysokiej liczbie epoksydowej (0,19/0,18 mol/100 g) i hydroksylowej (90/81 mg KOH/g) charakteryzują się największym wydłużeniem przy zerwaniu (250%) oraz największą wytrzymałością na rozciąganie (22-25 MPa). Natomiast wykorzystanie bioplastyfikatora OLGP/15/KB/EP (o wysokiej liczbie jodowej (36,7-42,3 g I₂/100 g) oraz niskiej liczbie epoksydowej (0,08-0,09 mol/100 g) skutkowało zmniejszeniem wytrzymałości na rozciąganie do 18-20 MPa oraz wydłużenia przy zerwaniu do 160-200%.

5.4.5.2.3. Migracja plastyfikatora

Jednym z najbardziej istotnych parametrów jest zweryfikowanie właściwości otrzymanego bioplastyfikatora pod kątem jego odporności na migrację. W tym celu dla

kompozytów PVC/60-64 określono migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach badania, a wyniki tych badań przedstawiono w Tab. 47.

Tab. 47 Migracja plastyfikatora po 7 i 28 dniach badania migracji z kompozytów PVC/60-64.

Lp.	Nazwa próbki PVC	Nazwa plastyfikatora	Migracja plastyfikatora po 7 dniach [%]	Migracja plastyfikatora po 28 dniach [%]
1.	PVC/60	OLGP/14/KB/EP	5,8±0,4	7,9±0,2
2.	PVC/61	OLGP/15/KB/EP/4h	21,1±0,2	32,0±1,0
3.	PVC/62	OLGP/15/KB/EP/6h	18,1±0,3	28,7±0,2
4.	PVC/63	OLGP/15/KB/EP/8h	16,4±0,5	25,5±0,6
5.	PVC/64	OLGP/16/KB/EP	5,2±0,0	7,8±0,1














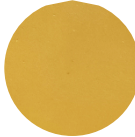

Tak jak to miało miejsce w przypadku próbek PVC/33-50 (5.4.3.2.3) oraz próbek PVC/51-59 (5.4.4.2.3), tak i w przypadku próbek PVC/60-64 otrzymane wartości liczby jodowej, epoksydowej oraz hydroksylowej mają kluczowy wpływ na migrację plastyfikatora z matrycy polimerowej. Próbki PVC/60 i PVC/64 zawierające bioplastyfikator o niskiej liczbie jodowej (8,5/1,2 g I₂/100 g) oraz wysokiej liczbie epoksydowej (0,19/0,18 mol/100 g) i hydroksylowej (90/81 mg KOH/g) charakteryzują się największą odpornością na migrację, wykazując ubytek plastyfikatora po 7 dniach odpowiednio 5,8% i 5,2%, a po 28 dniach 7,8% i 7,9%. Natomiast bioplastyfikator OLGP/15/KB/EP, który otrzymano w skali 6 kg, a reakcję epoksydacji prowadzono przez 4, 6 i 8 h charakteryzował się liczbę jodową (36,7-42,3 g I₂/100 g), liczbę epoksydową (0,08-0,09 mol/100 g) i liczbą hydroksylową (74-78 mg KOH/g). Parametry te nie pozwoliły otrzymać bioplastyfikatora odpornego na migrację, ponieważ ubytek plastyfikatora w kompozytach PVC/61-63, w których go zastosowano wyniósł po 7 dniach 16,6-21,1%, natomiast po 28 dniach były to wartości 25,5-32,0%. W przypadku bioplastyfikatora OLGP/15/KB/EP wydłużenie czasu reakcji epoksydacji do 8 h pozwoliło otrzymać mniejszy ubytek plastyfikatora w porównaniu do standardowych 4 h, jednak migracja na poziomie 16% po 7 dniach i 25% po 28 dniach jest ponad trzykrotnie większa w porównaniu do kompozytów PVC/60 i PVC/64. Stwierdzono, że efektywność procesu epoksydacji ma kluczowy wpływ na odporność otrzymanych bioplastyfikatorów na migrację z matrycy polimerowej.

5.4.5.2.4. Barwa

W Tab. 48 przedstawiono wygląd kompozytów PVC/60-64 przed (0 dni) oraz po 7 i 28 dniach badania migracji. Przed wykonaniem badania migracji kompozyty PVC/60-64

charakteryzowały się barwą jasnożółtą. Po 7 dniach badania migracji barwa otrzymanych krążków praktycznie się nie zmieniła. Z kolei po 28 dniach badania migracji barwa kompozytów PVC/60 i PVC/64 uległa niewielkim zmianom i otrzymano krążki barwy jasnopomarańczowej. Natomiast nieco ciemniejszy odcień koloru pomarańczowego zaobserwowano dla kompozytów PVC/61-63, które charakteryzowały się największym ubytkiem plastyfikatora.

Tab. 48 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/60-64.

Migracja	PVC/60	PVC/61	PVC/62	PVC/63	PVC/64
0 dni					
7 dni					
28 dni					

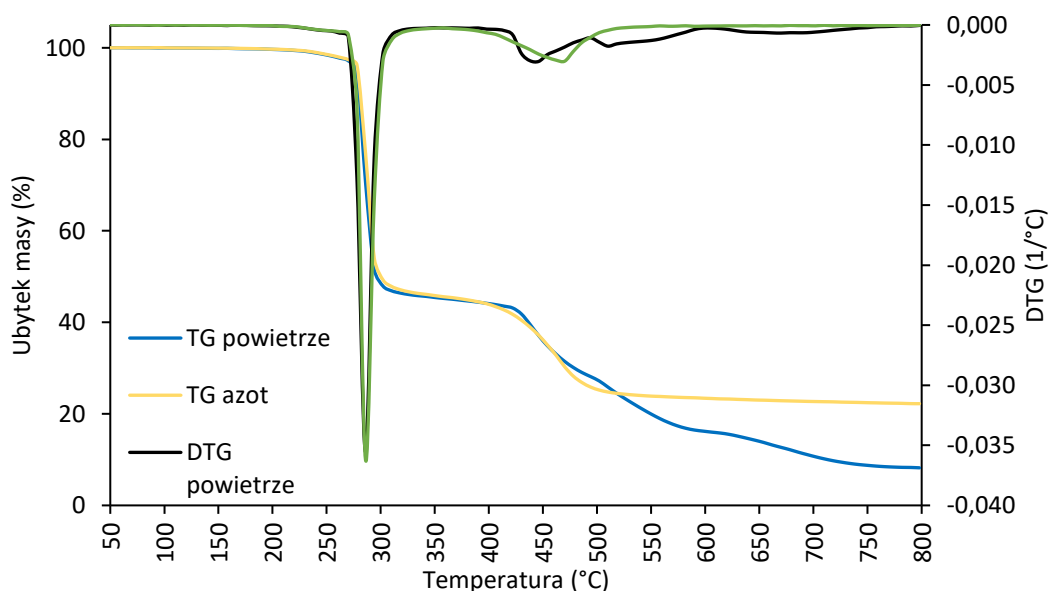
5.4.5.2.5. Właściwości termiczne

Przeprowadzono również badania stabilności termicznej i termooksydacyjnej kompozytu PVC/64 zawierającego bioplastyfikator OLGP/16/KB/EP. Krzywe TG i DTG uzyskane w atmosferze azotu i powietrza w zakresie temperatur od 50°C do 800°C przedstawiono na Rys. 89. Analizie poddano charakterystyczne parametry termiczne, takie jak temperatura ekstrapolowanego początku pierwszego ubytku masy (T_{onset}), która stanowi początkową temperaturę degradacji. Wyznaczono także temperatury odpowiadające 5%, 10% i 50% ubytku masy ($T_d^{5\%}$, $T_d^{10\%}$, $T_d^{50\%}$) oraz maksymalną temperaturę rozkładu wyrażoną jako temperatura ekstrapolowanego szczytu piku krzywej DTG dla głównego etapu ubytku masy (T_{peak}), które zostały przedstawione w Tab. 49.

Krzywe TG w atmosferze azotu (żółta linia) i powietrza (niebieska linia) ilustrują stabilność termiczną analizowanej próbki w różnych atmosferach. W obu atmosferach początkowy ubytek masy jest gwałtowny, aż do osiągnięcia temperatury około 300°C, po czym degradacja stabilizuje się, aż do temperatury 430°C – w tym zakresie krzywe TG pokrywają się. Kolejno następuje stopniowa degradacja, co sugeruje, że nie zachodzą już gwałtowne reakcje termiczne. Początkowa temperatura degradacji w azocie (277°C) jest nieco wyższa niż

w powietrzu (269°C), co świadczy o większej stabilności badanej próbki PVC/64 w atmosferze azotu. Natomiast krzywe DTG w azocie (zielona linia) i w powietrzu (czarna linia) dostarczają dodatkowych informacji na temat szybkości zachodzących zmian termicznych. Nie obserwuje się znaczących różnic między nimi, a maksymalna temperatura rozkładu wynosi 286°C w azocie i 285°C w powietrzu. Porównując te wyniki do analogicznej próbki PVC przetwarzanej w takich samych warunkach (kompozyt PVC/26), zawierającej bioplastyfikator OLGP/11/KB/EP, można zauważyć brak znaczących różnic między nimi, a mianowicie wyznaczone temperatury są bardzo zbliżone np. $T_{onset} = 275^{\circ}\text{C}$ i 270°C oraz $T_{peak} = 285^{\circ}\text{C}$ i 283°C odpowiednio w atmosferze azotu i powietrza. Z kolei pozostałość węglowa w temperaturze 800°C próbki PVC/64 wynosiła 22% w azocie i 8% w powietrzu, a dla próbki PVC/26 wartości wynosiły odpowiednio 23% i 9%. Te dane wskazują na zbliżoną charakterystykę degradacji termicznej obu kompozytów PVC, z niewielkimi różnicami w ilości pozostałości węglowej w zależności od zastosowanej atmosfery.

Wyznaczono również temperaturę zeszklenia, której wartość zamieszczono w Tab. 49. Bioplastyfikator OLGP/16/KB/EP zastosowany w kompozycie PVC/64, wykazywał podobną zdolność do obniżania T_g jak bioplastyfikator OLGP/11/KB/EP użyty w próbkach PVC/25-32, uzyskując T_g równą 41°C.



Rys. 89 Krzywe TG i DTG w azocie i powietrzu dla kompozytu PVC/64.

Tab. 49 Dane TGA kompozytu PVC/64 oraz jego temperatura zeszklenia (T_g).

Nazwa kompozytu PVC	Atmosfera pomiaru	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	$T_d^{10\%}$ (°C)	$T_d^{50\%}$ (°C)	Pozostałość (%)	T_g (°C)
PVC/64	Azot	277,3	286,3	279,8	282,4	299,9	22,2	41,2
	Powietrze	268,8	285,0	277,7	280,6	296,2	8,2	

5.4.5.2.6. Podsumowanie

Celem opisanych wyżej badań aplikacyjnych była weryfikacja czy przy przeskalowaniu procesu otrzymywania bioplastyfikatora otrzymanego w skali wielkolaboratoryjnej (wg ustalonych warunków syntezy w skali laboratoryjnej) można uzyskać skuteczny i efektywny plastyfikator PVC o podwyższonej odporności na migrację. W przypadku zastosowania bioplastyfikatora otrzymanego w skali 6 kg (OLGP/16/KB/EP) uzyskano bardzo dobre właściwości mechaniczne kompozytów, a mianowicie wytrzymałość na rozciąganie osiągnęła wartość 22 MPa, natomiast wydłużenie przy zerwaniu wyniosło 250%. W porównaniu do powszechnie stosowanego DEHP są to wyniki bardzo zbliżone lub nawet lepsze, gdzie dla kompozytu PVC/26.P (próbka ta była przetwarzana w takich samych warunkach) uzyskano odpowiednio 22 MPa i 220%. Próbką PVC/26.P z dodatkiem DEHP jako plastyfikatora charakteryzowała się także 3-krotnie większym ubytkiem plastyfikatora po 7 dniach badania migracji oraz 2,5-krotnie większym ubytkiem plastyfikatora po 28 dniach badania migracji.

Napotkanym problemem przy przeskalowaniu procesu było przeprowadzenie efektywnie reakcji epoksydacji, która jest kluczowa, aby uzyskać kompatybilny i efektywny bioplastyfikator o zwiększonej odporności na migrację. W niniejszej pracy, z uwagi na dysponowanie tylko jednym zestawem aparaturowym, problem rozwiązano dzieląc ostatni etap otrzymywania bioplastyfikatora na dwie partie. W warunkach przemysłowych problem wyzwanie to można rozwiązać dobierając odpowiednie urządzenia/reaktory i oprzyrządowanie, aby zapewnić równomierne rozprowadzenie reagentów. Przy kolejnym przeskalowaniu do skali pilotażowej parametry reakcji estryfikacji, a zwłaszcza epoksydacji, powinny zostać zweryfikowane i odpowiednio dostosowane, aby uzyskać produkt końcowy o niskiej liczbie jodowej (<10 g I₂/100 g) oraz wysokiej liczbie epoksydowej (>0,16 mol/100 g).

W kolejnym rozdziale została przedstawiona kompletna charakterystyka otrzymanego w skali 6 kg bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP, który z powodzeniem może zastąpić szkodliwe i toksyczne plastyfikatory ftalanowe.

5.4.6. Kompleksowa charakterystyka bioplastyfikatora wariant 1, otrzymanego w skali wielkolaboratoryjnej (6 kg)

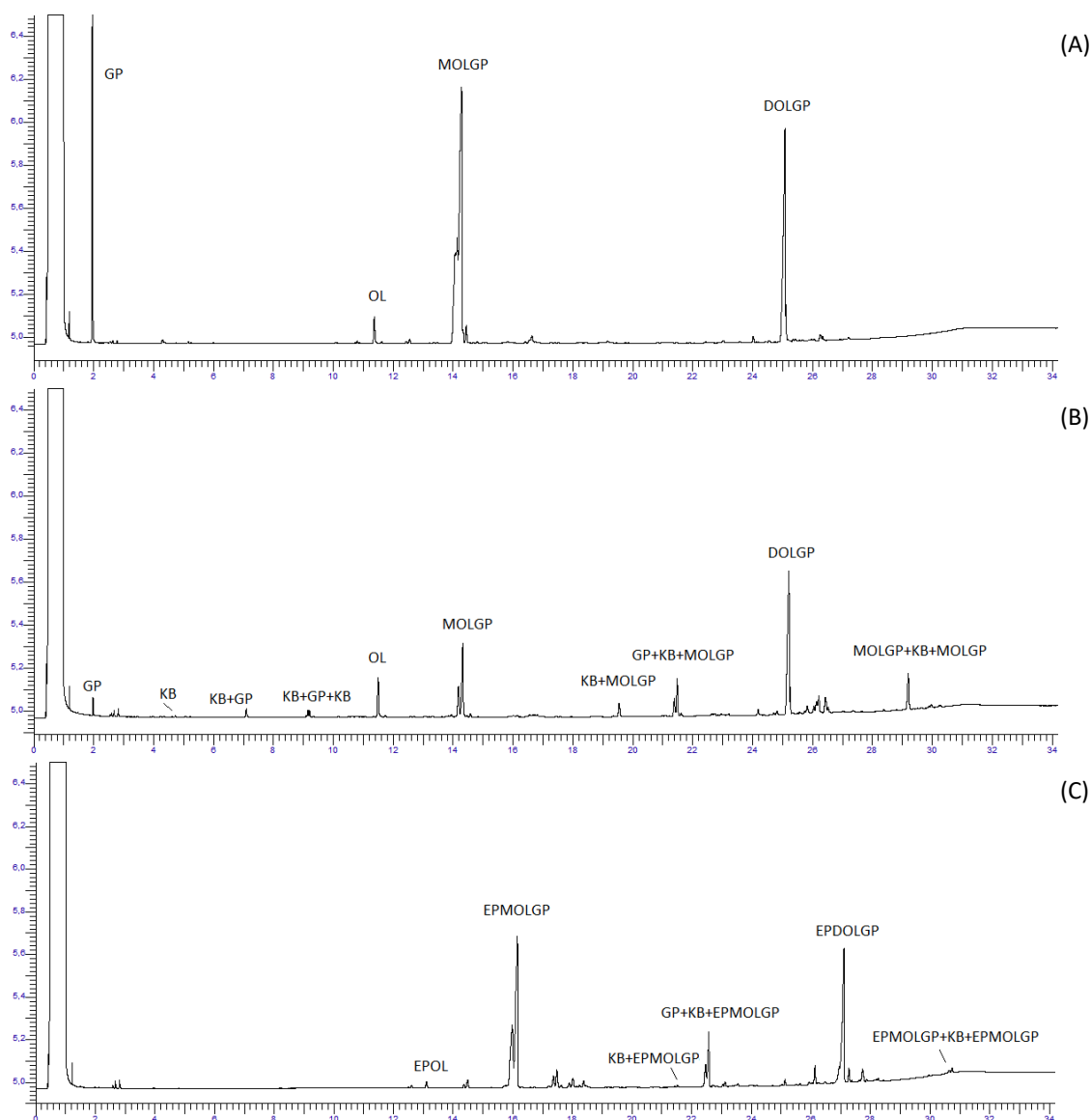
Próbki do badań stanowiły produkty po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) – ostatnim etapie syntezy bioplastyfikatora. W ramach badań zastosowano techniki chromatografii gazowej (GC) i chromatografii żelowej (GPC), które

umożliwiły określenie składu i struktury molekularnej bioplastyfikatora. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR) pozwoliły na dokładne zidentyfikowanie grup funkcyjnych oraz potwierdzenie struktury chemicznej otrzymanego związku.

Dodatkowo, wyznaczone zostały kluczowe właściwości fizykochemiczne bioplastyfikatora, takie jak liczby charakterystyczne, w tym liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa, hydroksylowa oraz estrowa. Określone zostały również parametry reologiczne i fizyczne, takie jak lepkość, gęstość oraz barwa produktu. Analiza właściwości termicznych bioplastyfikatora, w szczególności jego stabilności termicznej, została przeprowadzona w celu oceny jego odporności na rozkład termiczny. Na koniec, omówiono biodegradowalność bioplastyfikatora, co pozwoliło na ocenę jego potencjalnego wpływu na środowisko naturalne oraz możliwości zastosowania w różnych dziedzinach gospodarki.

5.4.6.1. Chromatografia gazowa

Skład chemiczny produktów uzyskanych po pierwszym (OLGP/16) i drugim (OLGP/16/KB) etapie syntezy bioplastyfikatora omówiono w podpunkcie 5.4.5.1, gdzie w Tab. 43 przedstawiono ilości poszczególnych składników. Oznaczenie ilościowego składu bioplastyfikatora po trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy metodą GC/FID dawało jedynie poglądowe wyniki, ze względu na brak wzorców poszczególnych składników mieszaniny. Mimo to, metoda ta potwierdziła usunięcie nieprzereagowanego glikolu propylenowego oraz niskocząsteczkowych estrów kwasu bursztynowego i glikolu propylenowego (estry KBGP), które po reakcji epoksydacji w trzecim etapie i późniejszym oczyszczaniu bioplastyfikatora nie występują na chromatogramie GC/FID (Rys. 90-C). Dla porównania, na Rys. 90-A i Rys. 90-B zamieszczono chromatogramy po pierwszym i drugim etapie syntezy bioplastyfikatora. Na tych chromatogramach wyszczególniono składniki otrzymanych mieszanin, których identyfikację dokonano przeprowadzonymi równoległe do metod GC/FID analizami metodami GC/MS.



Rys. 90 Chromatogram GC/FID produktów: A – po pierwszym (OLGP/16), B – drugim (OLGP/16/KB) oraz C – trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie otrzymywania bioplastyfikatora w skali 6 kg.

5.4.6.2. Chromatografia żelowa

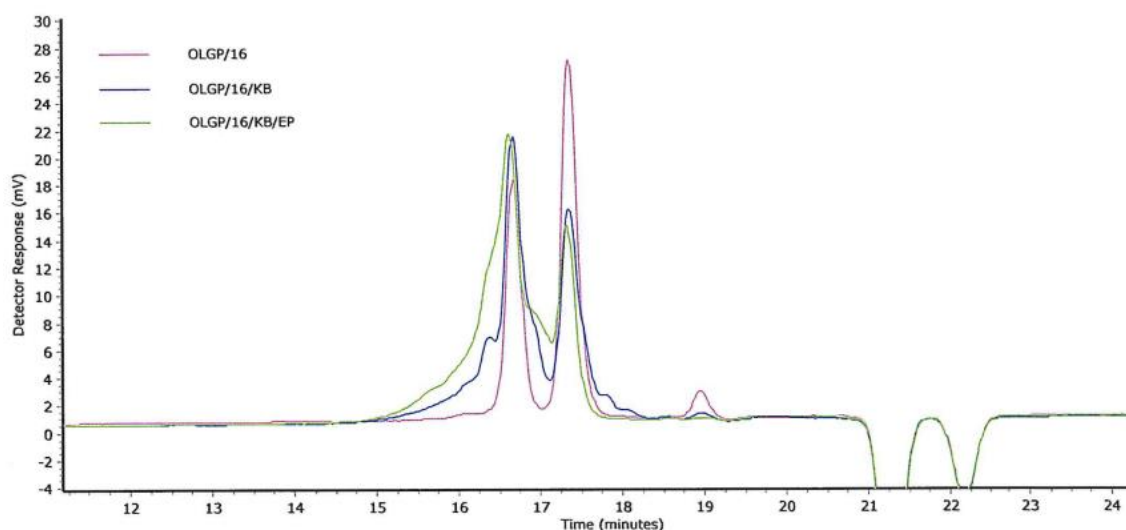
Charakterystykę bioplastyfikatora rozszerzono o analizę metodą chromatografii żelowej (GPC), która jest powszechnie stosowaną techniką do oceny wielkości cząsteczek polimerów oraz ich rozkładu masy cząsteczkowej. Metoda ta pozwala na precyzyjne oznaczenie średnich mas cząsteczkowych, takich jak liczbowo średnia masa cząsteczkowa (M_n) oraz wagowo średnia masa cząsteczkowa (M_w), a także na określenie rozkładu masy cząsteczkowej (M_w/M_n).

W chromatografii żelowej próbka jest rozdzielana na podstawie średnicy hydrodynamicznej cząsteczek, co oznacza, że większe cząsteczki poruszają się szybciej przez kolumnę chromatograficzną, a mniejsze cząsteczki poruszają się wolniej, zatrzymując się w porach żelu. Zakłada się, że rozdział cząsteczek zależy wyłącznie od ich wielkości, jednak

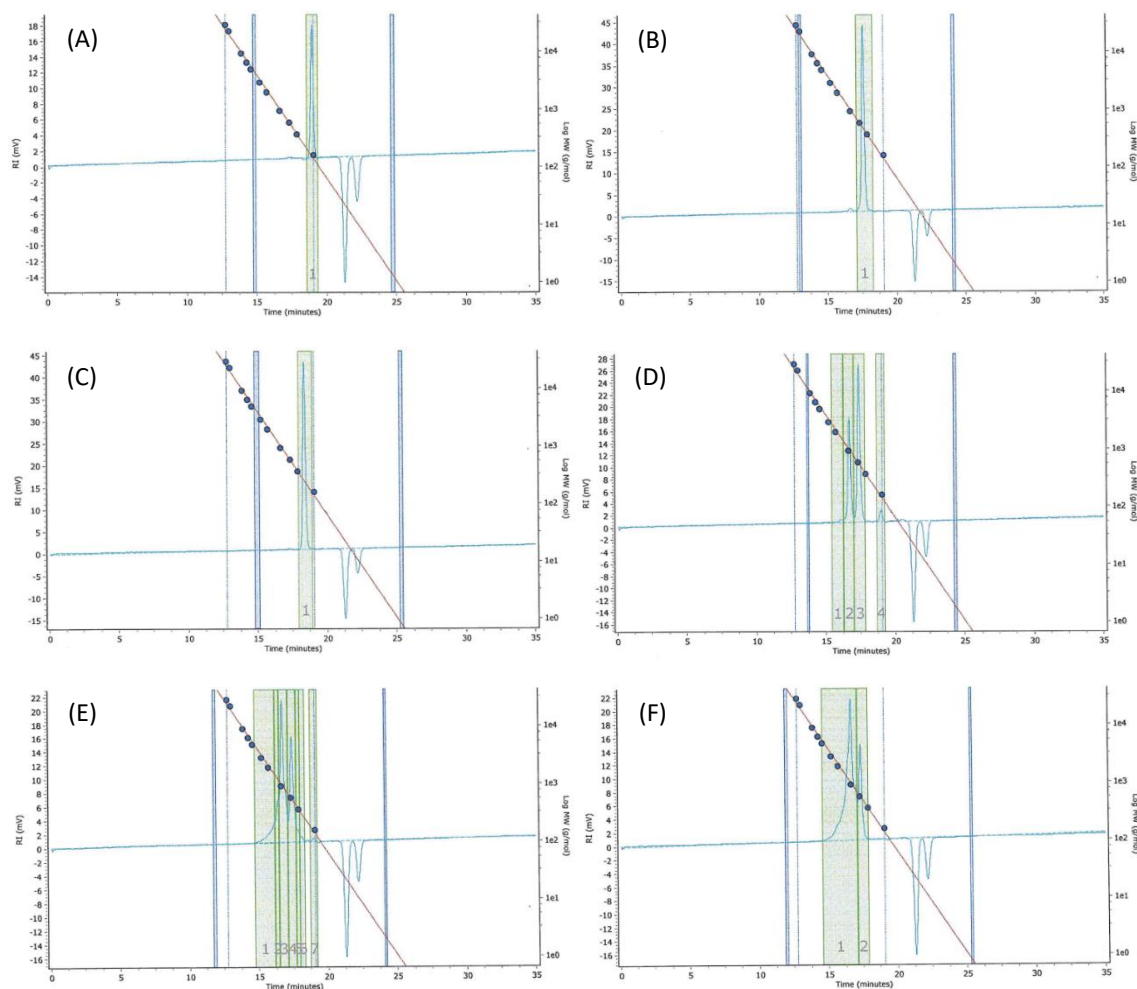
w praktyce mogą wystąpić pewne oddziaływania między cząsteczkami, a materiałem wypełniającym kolumnę, co może wpłynąć na dokładność wyników.

GPC jest metodą względną, co oznacza, że dokładność i precyzja pomiarów zależą od prawidłowej kalibracji. Kalibrację przeprowadza się za pomocą zewnętrznych wzorców polimerowych o dobrze określonych masach cząsteczkowych i znanych właściwościach. W większości przypadków do kalibracji stosuje się liniowe wzorce polistyrenowe, które są dostępne w szerokim zakresie mas cząsteczkowych.

Wprowadzenie metody GPC w analizie bioplastyfikatora pozwala na głębsze poznanie składu otrzymanego produktu w szczególności w zakresie tworzących się podczas syntezy nielotnych oligomerów trudnych do oznaczenia metodami chromatografii gazowej, co jest istotne dla oceny jego właściwości użytkowych. Analiza ta dostarcza również informacji o efektywności poszczególnych etapów syntezy, co może być pomocne w dalszym doskonaleniu procesu produkcji bioplastyfikatora. Na Rys. 91 przedstawiono chromatogram żelowy bioplastyfikatora po każdym etapie syntezy, pokazujący różnice jakie zachodzą po każdym etapie. Natomiast na Rys. 92 przedstawiono chromatogramy żelowe wraz z krzywą wzorcową kalibracyjną surowców użytych do syntezy bioplastyfikatora tj. glikolu propylenowego (Rys. 92–A), kwasu oleinowego (Rys. 92–B), kwasu bursztynowego (Rys. 92–C) oraz bioplastyfikatora po pierwszym OLGP/16 (Rys. 92–D), drugim OLGP/16/KB (Rys. 92–E) i trzecim OLGP/16/KB/EP (Rys. 92–F) etapie syntezy. Dla bioplastyfikatora wyszczególniono otrzymane piki na poszczególnych chromatogramach, dzieląc je na frakcje i wyznaczając ich piki masy cząsteczkowej (M_p), a także M_n , M_w oraz rozkład mas cząsteczkowych (M_w/M_n), a wyniki przedstawiono w Tab. 50.



Rys. 91 Chromatogram żelowy bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy.



Rys. 92 Chromatogramy żelowe surowców użytych do syntezy bioplastyfikatora: A – glikol propylenowy, B – kwas oleinowy, C – kwas bursztynowy oraz bioplastyfikatora: D – po pierwszym (OLGP/16), E – drugim (OLGP/16/KB) i F – trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy. Dla bioplastyfikatora wyszczególniono otrzymane piki oraz na każdym z chromatogramów zamieszczono krzywą wzorcową kalibracyjną.

Uzyskane metodą GPC wartości średnich mas cząsteczkowych surowców użytych do syntezy bioplastyfikatora są wyższe od rzeczywistych. Wynika to z faktu, że technika ta rozdziela cząsteczki na podstawie ich średnicy hydrodynamicznej, a nie rzeczywistej masy cząsteczkowej. Może to prowadzić do zawyżonych wyników, szczególnie jeśli cząsteczki tworzą agregaty, mają rozgałęzioną strukturę, wykazują interakcje z fazą stacjonarną, lub gdy próbki różnią się właściwościami od substancji wzorcowych użytych do kalibracji. Co miało miejsce w przypadku tej analizy, ponieważ do kalibracji użyto polistyrenu o najmniejszej masie cząsteczkowej równej 162 g/mol. Dodatkowo, rozpuszczalnik i specyficzne interakcje międzycząsteczkowe mogą wpływać na pozorny rozmiar cząsteczek w roztworze, co z kolei zawyża odczyty w GPC.

Tab. 50 Wartości M_p , M_n , M_w , oraz M_w/M_n poszczególnych pików z chromatogramów żelowych wraz wyznaczonym czasem retencji, udziałem % w całości preparatu i ich możliwą interpretacją.

Symbol surowca/ Nr piku	M_p (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	Czas retencji (min)	Udział % w całości preparatu	Możliwa interpretacja
SUROWCE							
GP	149	149	150	1,007	18,93	100	GP
OL	470	469	474	1,011	17,53	100	OL
KB	251	249	250	1,004	18,30	100	KB
OLGP/16 – ETAP 1							
1	1332	1690	1748	1,034	16,27	2,01	-
2	959	960	968	1,008	16,67	37,47	DOLGP
3	547	543	548	1,009	17,35	56,49	MOLGP
4	147	148	149	1,007	18,95	4,04	GP
OLGP/16/KB – ETAP 2							
1	1426	1919	2061	1,074	16,18	10,21	OLIGOESTRY
2	1227	1270	1274	1,003	16,37	9,07	MOLGP+KB+MOLGP
3	959	916	930	1,015	16,67	44,93	DOLGP i inne z KB
4	547	535	541	1,011	17,35	31,08	MOLGP i inne z KB
5	410	375	377	1,005	17,70	2,70	KB+GP+KB
6	329	297	298	1,003	17,97	1,21	KB+GP
7	147	148	149	1,007	18,95	0,81	GP
OLGP/16/KB/EP – ETAP 3							
1	999	1100	1245	1,132	16,62	77,76	EPDOLGP i inne z KB
2	562	557	562	1,009	17,32	22,24	EPMOLGP i inne z KB

Objaśnienia: OL – kwas oleinowy; GP – glikol propylenowy; KB – kwas bursztynowy; MOLGP – monooleinian glikolu propylenowego; DOLGP – dioleinian glikolu propylenowego; MOLGP+KB+MOLGP – diester kwasu bursztynowego i monooleinianu glikolu propylenowego; EPMOLGP – epoksydowany monooleinian glikolu propylenowego; EPDOLGP – epoksydowany dioleinian glikolu propylenowego

Na chromatogramie (Rys. 92–D) po pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora zidentyfikowano cztery frakcje (piki). Dla pików 2, 3 i 4 stosunek M_w/M_n jest bliski 1, co sugeruje, że otrzymane związki mają praktycznie podobną masę molową. Na podstawie tych wyników oraz wcześniejszych analiz chromatografii gazowej można stwierdzić, że pik 4 odpowiada glikolowi propylenowemu, pik 3 – MOLGP, a pik 2 – DOLGP.

Dodanie kwasu bursztynowego w drugim etapie syntezy spowodowało powstanie większej liczby związków, co potwierdza analiza chromatogramu (Rys. 92–E), na którym zidentyfikowano siedem frakcji (pików). Pik nr 7 odpowiadał nieprzereagowanemu glikolowi propylenowemu, natomiast piki 5 i 6 to najprawdopodobniej niskocząsteczkowe estry KBGP. Warto zauważyć, że dla czasów retencji 17,35 min i 16,67 min, które w pierwszym etapie odpowiadały odpowiednio MOLGP i DOLGP, ich rozkład mas cząsteczkowych (M_w/M_n) wzrósł. Może to świadczyć o przyłączeniu się kwasu bursztynowego, co prowadzi do powstania większej liczby związków o zróżnicowanej masie cząsteczkowej. Pik 2, charakteryzujący się stosunkowo wysoką masą cząsteczkową oraz niskim stosunkiem M_w/M_n (bliskim 1), może odpowiadać strukturze typu MOLGP+KB+MOLGP. Pik 1, dla którego odnotowano najwyższe masy cząsteczkowe, wynoszące około 2000 g/mol, oraz wysoką wartość stosunku M_w/M_n ,

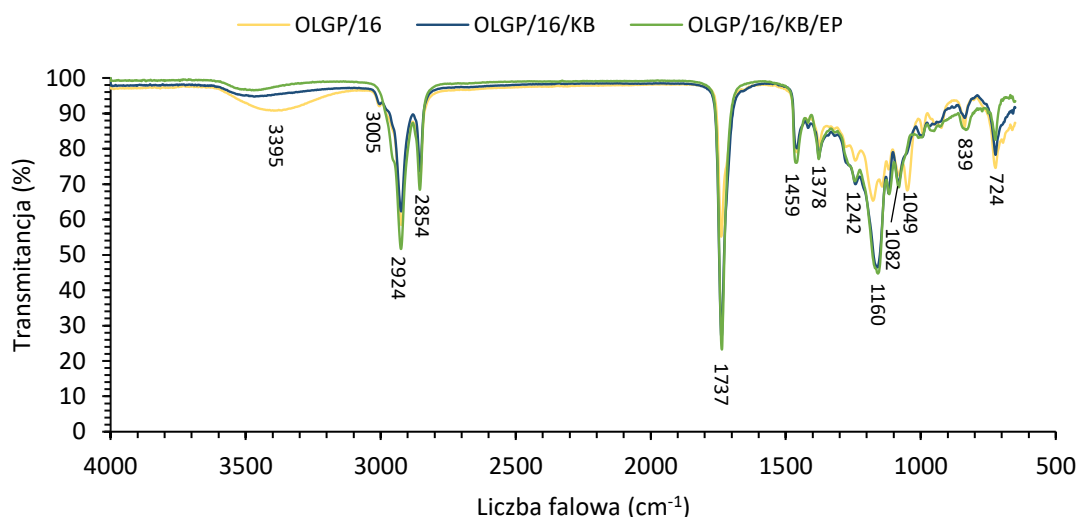
może wskazywać na obecność oligoestrów, których ilość szacuje się na ok. 10% m/m. Pozostała część oligoestrów o masach zbliżonych do głównych produktów może być ukryta w pasmach o podobnym czasie retencji.

W trzecim etapie syntezy, po reakcji epoksydacji, na chromatogramie (Rys. 92–F) zidentyfikowano dwie główne frakcje (piki) z czasami retencji wynoszącymi 17,32 min oraz 16,62 min. Czas retencji otrzymanych produktów był nieco krótszy w porównaniu do produktów z drugiego etapu syntezy, co może wskazywać na utworzenie grupy epoksydowej. Pik 1, stanowiący około 78% m/m próbki, jest szeroki, a jego wyższy stosunek M_w/M_n (1,132) sugeruje znaczący udział produktów o różnych masach cząsteczkowych.

Analiza GPC dostarczyła cennych informacji na temat rozkładu mas cząsteczkowych w różnych etapach syntezy bioplastyfikatora. Obserwacje dotyczące rozkładów mas cząsteczkowych (M_w/M_n) wskazują na ewolucję strukturalną związków chemicznych w miarę postępu syntezy. Zidentyfikowane zmiany w retencji i polidispersyjności po dodaniu kwasu bursztynowego oraz w wyniku epoksydacji świadczą o złożoności i różnorodności otrzymanych produktów, co może mieć kluczowe znaczenie dla optymalizacji procesu syntezy w skali pilotażowej oraz właściwości końcowych bioplastyfikatora.

5.4.6.3. Spektroskopia FTIR

Produkty otrzymane po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP) analizowano za pomocą spektroskopii FTIR, a uzyskane widma dla poszczególnych produktów przedstawiono na Rys. 93. Szczegółowa interpretacja widm FTIR została opisana w podpunkcie 5.4.1.1.1. Dlatego w tym przypadku zdecydowano się na przedstawienie wartości liczb falowych głównych pików występujących w poszczególnych widmach z odpowiadającymi im grupami funkcyjnymi w Tab. 51.



Rys. 93 Widma FTIR bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy.

Tab. 51 Główne piki i odpowiadające im grupy funkcyjne występujące w widmach FTIR bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy.

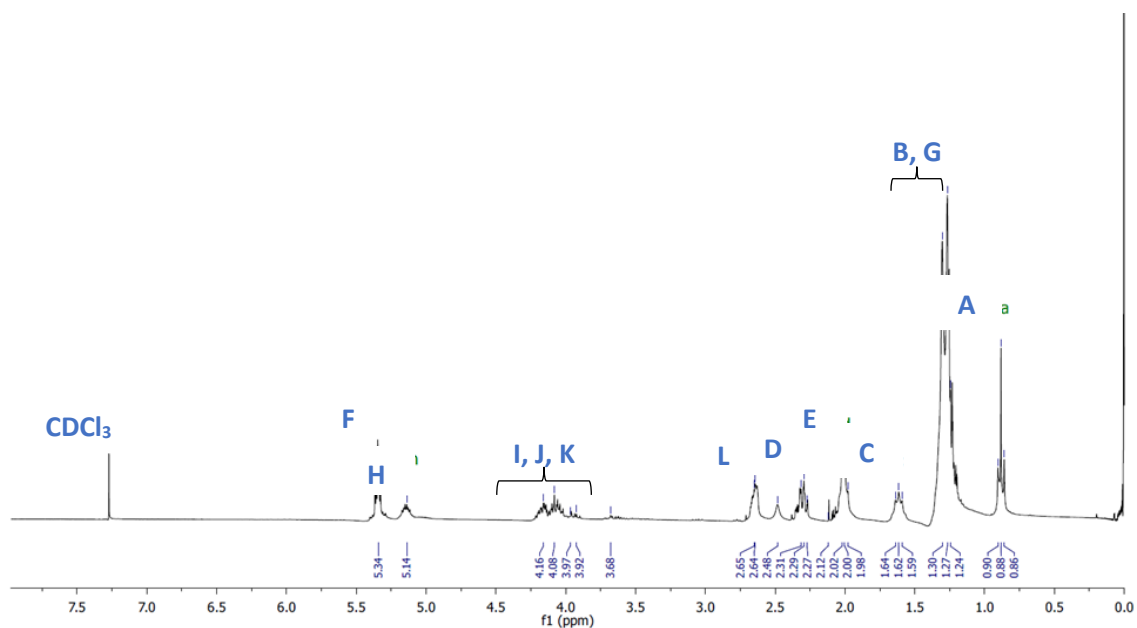
Grupa funkcyjna	ETAP 1	ETAP 2	ETAP 3
	OLGP/16	OLGP/16/KB	OLGP/16/KB/EP
O-H drgania rozciągające	3395	3459	3494
C-H drgania rozciągające alkanu	2924 2854	2924 2854	2924 2854
C-H drgania rozciągające i deformacyjne alkenu	3005	3004	-
C=O drgania rozciągające grupy estrowej	1739	1738	1737
C-H drgania deformacyjne alkanu	1458 1377 723	1459 1378 723	1459 1378 724
C-O drgania rozciągające grupy estrowej	1176 1082	1162 1082	1160 1082
C-O drgania rozciągające grupy oksiranowej	-	-	839

Dla poszczególnych etapów można zaobserwować zmianę w intensywności niektórych pików/pasm. Różnicę widać m.in. dla pasma drgań rozciągających grupy O-H, gdzie dla pierwszego etapu syntezy (OLGP/16) można zaobserwować szerokie pasmo przy 3395 cm^{-1} , natomiast intensywność tego pasma maleje oraz przesuwa się w kierunku większych liczb falowych, odpowiednio 3459 cm^{-1} i 3494 cm^{-1} dla drugiego i trzeciego etapu syntezy. Ma to też swoje odzwierciedlenie w oznaczonej zmniejszającej się liczbie hydroksylowej, która po pierwszym etapie syntezy wyniosła 224 mg KOH/g, po drugim 90 mg KOH/g, natomiast po trzecim 81 mg KOH/g. Potwierdzeniem występowania estrów w produktach oprócz zanikającego pasma odpowiadającego grupom hydroksylowym jest obecność intensywnego

piku przy 1737-1739 cm^{-1} charakterystycznego dla drgań rozciągających C=O grupy estrowej oraz pasm przy 1176-1160 cm^{-1} i 1082 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających C-O w estrach. Intensywność tych pasm dla produktu po drugim i trzecim etapie jest zdecydowanie większa, co ma także swoje odzwierciedlenie w oznaczonej liczbie estrowej, która po pierwszym etapie syntezy wyniosła 155 mg KOH/g, po drugim 244 mg KOH/g, natomiast po trzecim 247 mg KOH/g. Widma FTIR zarówno produktu pierwszego etapu (OLGP/16), jak i drugiego etapu (OLGP/16/KB) wykazały pasma absorpcji odpowiednio przy 3005 cm^{-1} i przy 3004 cm^{-1} , które odpowiadają drganiom rozciągającym i drganiom deformacyjnym C-H w nienasyconych wiązaniach -HC=CH-. Z kolei obecność drgań rozciągających wiązania C-O, odpowiadającego grupie oksiranowej przy 839 cm^{-1} i brak drgań rozciągających i deformacyjnych C-H w nienasyconym wiązaniu -HC=CH- (które występowały w próbce po pierwszym (OLGP/16) i drugim (OLGP/16/KB) etapie syntezy) wskazuje na to, że reakcja epoksydacji zakończyła się sukcesem. Potwierdzeniem zajścia reakcji epoksydacji w trzecim etapie syntezy produktu (OLGP/16/KB/EP) jest także niska wartość liczby jodowej (1,2 g I_2 /100 g) oraz wysoka wartość liczby epoksydowej (0,185 mol/100 g).

5.4.6.4. Spektroskopia ^1H NMR

Struktury zsyntetyzowanego bioplastyfikatora po drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii ^1H NMR, których widmo przedstawiono odpowiednio na Rys. 94 i Rys. 95, a ich interpretację podsumowano odpowiednio w Tab. 52 i Tab. 53. Wysoka złożoność otrzymanego bioplastyfikatora jako mieszaniny kilku składników powoduje poszerzenie sygnałów w otrzymanych widmach ^1H NMR oraz brak wyróżnienia ich multipletowości, w związku z tym szczegółowa interpretacja tych widm jest niemożliwa. Dlatego analiza widm ^1H NMR bioplastyfikatora po drugim i trzecim etapie syntezy została ograniczona do przypisania poszczególnych grup sygnałów do odpowiadających im protonów obecnych w strukturze analizowanych związków.



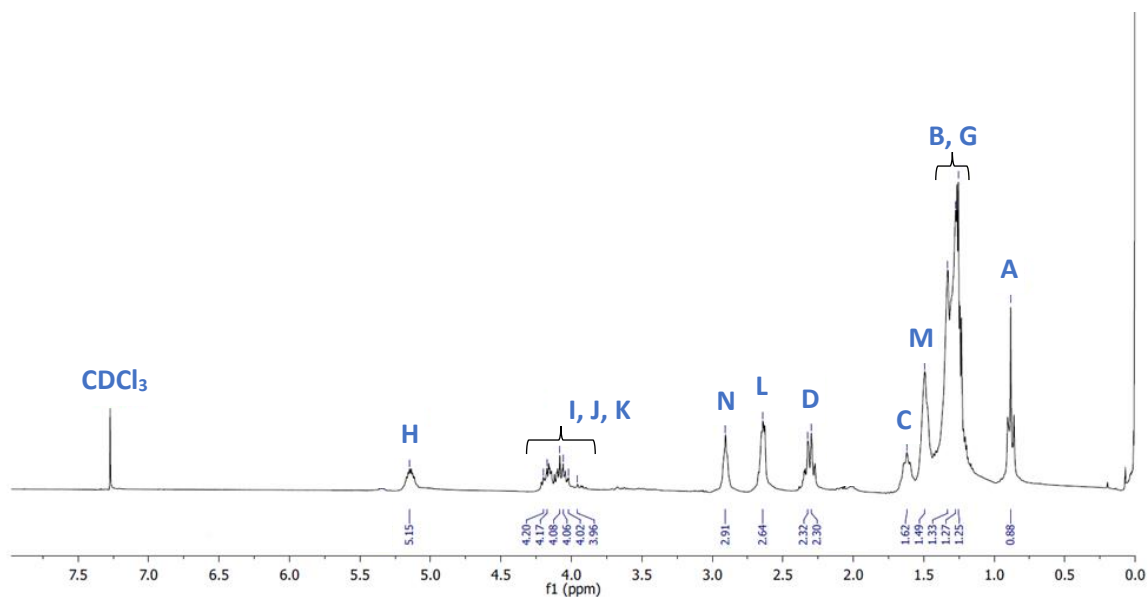
Rys. 94 Widmo ^1H NMR bioplastyfikatora po drugim etapie syntezy – OLGP/16/KB.

Tab. 52 Interpretacja widma ^1H NMR bioplastyfikatora po drugim etapie syntezy – OLGP/16/KB.

Składnik	Sygnaly widma OLGP/16/KB przypisane protonom
Kwas oleinowy (OL*)	
MOLGP/Ia	
MOLGP/Ib	
KB+MOLGP/II	
GP+KB+MOLGP/IIIa	
GP+KB+MOLGP/IIIb	

DOLGP/IV	
MOLGP+KB+MOLGP/V	

*we wzorach estrów skrót ten oznacza szkielet węglowy kwasu oleinowego, a oznaczenie poszczególnych protonów jest takie samo jak w przypadku wolnego kwasu oleinowego



Rys. 95 Widmo ^1H NMR bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy – OLGP/16/KB/EP.

Tab. 53 Interpretacja widma ^1H NMR bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy – OLGP/16/KB/EP.

Składnik	Sygnaly widma OLGP/16/KB/EP przypisane protonom
EPOL*	
EPMOLGP/Ia	
EPMOLGP/Ib	
KB+ EPMOLGP/II	

GP+KB+ EPMOLGP/IIIa	
GP+KB+ EPMOLGP/IIIb	
EPDOLGP/IV	
EPMOLGP+KB+EPMOLGP/V	

*we wzorach estrów skrót ten oznacza szkielet węglowy epoksydowanego kwasu oleinowego, a oznaczenie poszczególnych protonów jest takie samo jak w przypadku wolnego epoksydowanego kwasu oleinowego

Widma ^1H NMR bioplastyfikatora po drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy, charakteryzują się analogicznymi przesunięciami chemicznymi. O obecności fragmentów pochodzących od kwasu oleinowego w strukturze obu bioplastyfikatorów świadczą głównie sygnały przy 0,86-0,90 ppm (**A** - Rys. 94) oraz przy 0,88 ppm (**A** - Rys. 95), odpowiadające protonom pochodzącym od końcowej grupy metylowej $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ w łańcuchu kwasu tłuszczowego odpowiednio OLGP/16/KB i OLGP/16/KB/EP. Protony z łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ odpowiadają sygnałom w zakresie 1,24-1,30 ppm (**B** - Rys. 94) i 1,25-1,33 ppm (**B** - Rys. 95). Jednakże, w widmie ^1H NMR bioplastyfikatora OLGP/16/KB przy 5,34 ppm (**F** - Rys. 94) pojawia się sygnał przypisany protonom w grupach winylowych (-CH=CH-), a przy 1,98-2,02 ppm (**E** - Rys. 94) sygnał charakterystyczny dla protonów w pozycji β względem grup winylowych ($\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$) obecnych w łańcuchach węglowodorowych kwasu oleinowego. W widmie ^1H NMR bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP nie obserwuje się sygnałów przypisanych protonom **F** i **E**, natomiast pojawia się sygnał rezonansu przypisany protonom oksiranowym przy 2,91 ppm (**N** - Rys. 95), któremu towarzyszą protony w pozycji α względem protonów oksiranowych, obserwowane przy 1,49 ppm (**M** - Rys. 95). Co potwierdza efektywne utlenienia wiązań nienasyconych podczas reakcji epoksydacji.

Reakcję estryfikacji kwasu oleinowego z glikolem propylenowym potwierdza sygnał protonu metylenowego w pozycji α do grupy estrowej (-O-C(=O)-CH₂-) pojawiający się jako multiplet przy 2,27-2,31 ppm (**D** - Rys. 94) i przy 2,30-2,32 ppm (**D** - Rys. 95), odpowiednio dla OLGP/16/KB i OLGP/16/KB/EP. Sygnały pochodzące od protonów w pozycji β do grupy estrowej (-O-C(=O)-CH₂-CH₂-) występują przy 1,59 - 1,64 ppm (**C** - Rys. 94) dla OLGP/16/KB i przy 1,62 ppm (**C** - Rys. 95) dla OLGP/16/KB/EP.

Widma ¹H NMR bioplastyfikatora OLGP/16/KB i OLGP/16/KB/EP wyraźnie ujawniają sygnały protonów obecnych w fragmencie glikolu propylenowego. W zakresie 3,92-4,16 ppm (**I, J, K** - Rys. 94) i 5,14 ppm (**H** - Rys. 94) obecne są piki przypisane protonom metylowym (CH₂) i metinowym (CH) w fragmentach glikolu propylenowego bioplastyfikatora OLGP/16/KB. Natomiast te same sygnały protonów obecne są na widmie bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP przy 3,96-4,20 ppm (**I, J, K** - Rys. 95) i 5,15 ppm (**H** - Rys. 95). Sygnały przypisane protonom metylowym (CH₃) z cząsteczki glikolu propylenowego występują w zakresie 1,24-1,30 ppm (**G** - Rys. 94) i 1,25-1,33 ppm (**G** - Rys. 95). W widmach ¹H NMR bioplastyfikatorów OLGP/16/KB i OLGP/16/KB/EP występuje pojedynczy sygnał zlokalizowany przy 2,64-2,65 ppm (**L** - Rys. 94) i przy 2,64 ppm (**L** - Rys. 95) przypisany charakterystycznym protonom etylenowym (-O-C(=O)-CH₂-CH₂-C(=O)-O-) w fragmencie pochodzącym od estrów kwasu bursztynowego.

Podsumowując, analiza widm ¹H NMR bioplastyfikatora po drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy potwierdza obecność charakterystycznych fragmentów strukturalnych pochodzących z kwasu oleinowego, glikolu propylenowego i kwasu bursztynowego, co świadczy o udanej estryfikacji. Złożoność i nakładanie się sygnałów związanych z obecnością różnych grup funkcyjnych w analizowanych mieszaninach bioplastyfikatorów może stanowić wyzwanie w szczegółowej interpretacji, jednakże uzyskane wyniki dostarczają kluczowych informacji na temat struktury tych związków. Sygnały charakterystyczne dla określonych protonów potwierdzają obecność odpowiednich ugrupowań chemicznych, co jest zgodne z przewidywaniami wynikającymi z zaplanowanej syntezy.

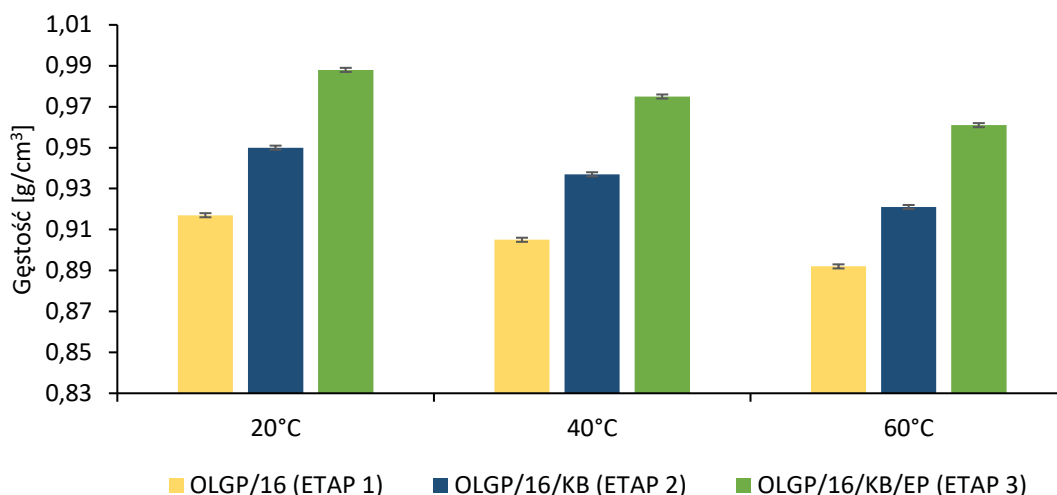
5.4.6.5. Właściwości fizykochemiczne

Przy użyciu metod analizy klasycznej oznaczono charakterystyczne liczby dla związków estrowych takie jak: kwasowa, epoksydowa, jodowa, hydroksylowa czy estrowa których

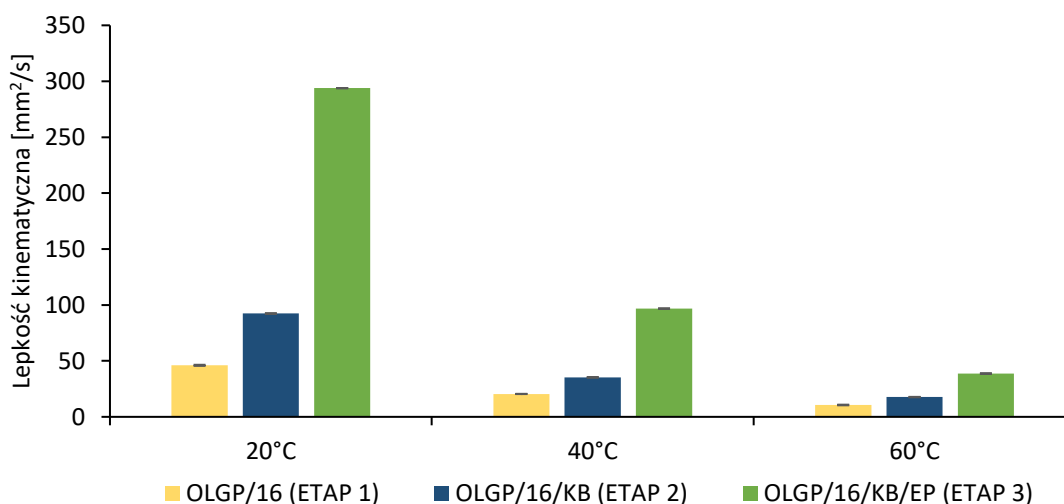
wartości przedstawiono w Tab. 44 oznaczono po każdym etapie syntezy bioplastyfikatora. Wyniki te omówiono w rozdziale 5.4.5.1.

Natomiast dokładne określenie lepkości i gęstości plastyfikatora jest istotnym krokiem w analizie jego właściwości, parametry te są istotne m.in. przy optymalizacji procesów produkcyjnych oraz przy aplikacji bioplastyfikatora do kompozycji z polimerami podczas przetwórstwa. Dlatego oznaczono gęstość (Rys. 96) i lepkość kinematyczną (Rys. 97) w temperaturze 20°C, 40°C i 60°C dla bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy.

Wraz ze wzrostem temperatury gęstość i lepkość maleją, co jest zjawiskiem typowym dla większości cieczy, w tym plastyfikatorów. W miarę jak temperatura rośnie, cząsteczki poruszają się szybciej i oddziałują ze sobą mniej intensywnie, co prowadzi do spadku gęstości i lepkości. Dodatkowo można zauważyć tendencję, że po każdym etapie syntezy bioplastyfikatora wzrasta gęstość oraz lepkość. W temperaturze pokojowej (20°C) gęstość bioplastyfikatora po pierwszym etapie syntezy (OLGP/16) wynosi 0,917 g/cm³, a jego lepkość kinematyczna wynosi 46 mm²/s, po drugim etapie syntezy (OLGP/16/KB) gęstość wzrosła do 0,950 g/cm³, a lepkość kinematyczna do 92 mm²/s, podczas gdy gęstość bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP) osiągnęła wartość 0,988 g/cm³, z kolei jego lepkość kinematyczna osiągnęła wartość 294 mm²/s. Zwiększenie gęstości i lepkości bioplastyfikatora po każdym etapie syntezy wynika z chemicznych zmian w strukturze materiału. Dodatek kwasu bursztynowego w drugim etapie wprowadza dodatkowe grupy funkcyjne oraz prowadzi do powstania nowych związków o większej masie cząsteczkowej i bardziej rozbudowanej strukturze, co zwiększa gęstość i lepkość. Natomiast w trzecim etapie, podczas reakcji epoksydacji, dalszy wzrost gęstości i lepkości jest efektem wprowadzenia grup epoksydowych do struktury, co prowadzi do zwiększenia masy cząsteczkowej.



Rys. 96 Gęstość bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy w 20°C, 40°C i 60°C.



Rys. 97 Lepkość kinematyczna bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy w 20°C, 40°C i 60°C.

Z kolei oznaczenie barwy substancji jest istotne dla różnych zastosowań przemysłowych. Barwa, będąca cechą optyczną, jest ściśle związana z tym, jak światło oddziałuje z materiałem, co z kolei wpływa na to, jak dana substancja wygląda w świetle. Skala APHA, znana również jako skala Hazena, jest stosowana do oceny barwy transparentnych próbek olejów, produktów naftowych, rozpuszczalników, tworzyw sztucznych oraz farmaceutyków. Jest to metoda wizualna oparta na porównaniu kolorów z płynnymi wzorcami platynowo-kobaltowego roztworu. W tej skali wartość 0 przypisana jest wodzie destylowanej, natomiast platynowo-kobaltowy roztwór o stężeniu 500 ppm ma wartość 500. W oznaczeniu, w zależności od próbki, występują barwy od przezroczystej i bezbarwnej do żółtej. Dla otrzymanego bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP) otrzymano

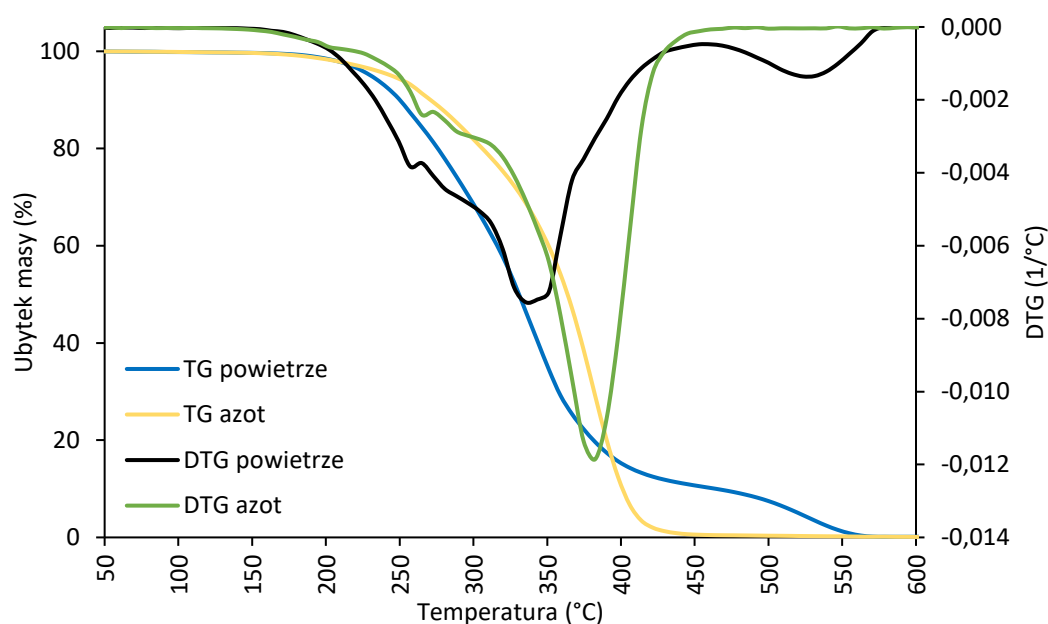
wartość $295,6 \pm 0,6$. Wynik ten wskazuje na bardzo intensywne zabarwienie próbki zbliżone do głębokiego żółtego. Wygląd próbki bioplastyfikatora – OLGP/16/KB/EP przedstawiono na poniższym zdjęciu (Rys. 98).



Rys. 98 Wygląd próbki bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP).

5.4.6.6. Właściwości termiczne

Analiza właściwości termicznych substancji, takich jak plastyfikatory, jest kluczowa dla zrozumienia ich zachowania w różnych temperaturach oraz oceny ich stabilności termicznej i termooksydacyjnej. Degradację termiczną otrzymanego bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP badano w atmosferze powietrza (warunki utleniające) oraz w atmosferze azotu (warunki inertne). Krzywe TG i DTG przedstawiono na Rys. 99. Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej, takie jak temperatura odpowiadająca 5% ubytku masy ($T_d^{5\%}$), temperatura odpowiadająca 10% ubytku masy ($T_d^{10\%}$), temperatura odpowiadająca 90% ubytku masy ($T_d^{90\%}$) i maksymalna temperatura rozkładu wyrażona jako temperatura ekstrapolowanego szczytu piku krzywej DTG dla głównego etapu ubytku masy (T_{peak}) zostały zestawione w Tab. 54.



Rys. 99 Krzywe TG i DTG w azocie i powietrzu bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP).

Tab. 54 Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP).

OLGP/16/KB/EP	$T_d^{5\%}$ (°C)	$T_d^{10\%}$ (°C)	$T_d^{90\%}$ (°C)	T_{peak} (°C)
Powietrze	234,6	254,8	473,4	341,0
Azot	248,9	276,0	408,9	388,7

Na podstawie przedstawionych krzywych TG i DTG dla próbki analizowanej w atmosferze powietrza i azotu, można zauważyć istotne różnice w zachowaniu termicznym bioplastyfikatora (OLGP/16/KB/EP) otrzymanego w skali wielkolaboratoryjnej. W atmosferze powietrza, krzywa TG wykazuje dwa główne etapy degradacji termicznej. Pierwszy, bardziej intensywny etap, rozpoczyna się około 200°C i kończy się w okolicach 400°C. W drugim etapie następuje stopniowy, mniej intensywny ubytek masy, który kończy się w okolicach 550°C, sugerując zakończenie procesu rozkładu. Krzywa DTG w powietrzu pokazuje wyraźne piki przy około 250°C i 350°C, co oznacza maksymalną szybkość rozkładu w tych temperaturach. Natomiast w atmosferze azotu, bioplastyfikator wykazuje większą stabilność termiczną, co jest widoczne na krzywej TG, która pozostaje stabilna do około 250°C. Główny etap rozkładu termicznego zaczyna się więc od 250°C i kończy się przy około 450°C. Krzywa DTG w azocie pokazuje dwa piki, pierwszy w zakresie 250-300°C, a drugi w zakresie 350-400°C, co wskazuje na mniej gwałtowny i bardziej rozciągnięty w czasie proces rozkładu w porównaniu do atmosfery powietrza. Początkowa degradacja (ubytek masy 5% i 10%) zachodzi w niższej temperaturze w atmosferze powietrza, natomiast parametr $T_d^{90\%}$ zostaje osiągnięty w wyższej

temperaturze w porównaniu do atmosfery azotu, sugeruje, że proces rozkładu w powietrzu jest bardziej złożony i długotrwały.

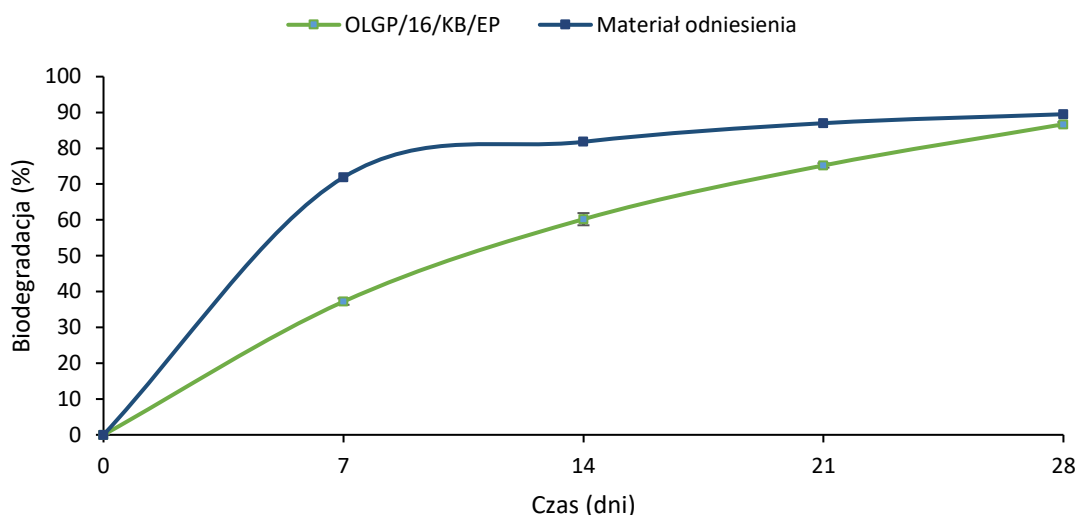
Badana próbka bioplastyfikatora wykazuje zróżnicowane właściwości termiczne w zależności od atmosfery. Obecność tlenu w powietrzu przyspiesza proces degradacji termicznej bioplastyfikatora, co skutkuje wcześniejszym i bardziej gwałtownym ubytkiem masy. Z kolei atmosfera azotu zapewnia większą stabilność termiczną i mniej intensywny rozkład. Te różnice wskazują na istotny wpływ warunków atmosferycznych na zachowanie termiczne bioplastyfikatora, co jest kluczowe dla jego dalszego zastosowania w różnych warunkach przetwarzania i użytkowania.

5.4.6.7. Biodegradacja

Analiza biodegradacji bioplastyfikatora jest kluczowym etapem oceny jego wpływu na środowisko naturalne, co pozwala na określenie jego ekologicznych zalet. Dla bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP wykonano analizę jego biodegradacji z zastosowaniem metody respirometrycznej. Biodegradację bioplastyfikatora (OLGP/16/KB/EP) oraz materiału odniesienia (glikol etylenowy) przedstawiono na Rys. 100, którą obliczono na podstawie równań (2) i (3) zamieszczonych w podpunkcie 4.3.5 oraz danych zamieszczonych w Tab. 55.

Tab. 55 Wyniki badania podatności na biodegradację bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP oraz materiału odniesienia, gdzie przedstawiono wyniki poboru tlenu (OU), biologicznego (BZT) i teoretycznego zapotrzebowania tlenu (TZT) – tylko dla bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP.

Oznaczenie próbki	Czas (dni)				
	0	7	14	21	28
OU (mg)					
OLGP/16/KB/EP	0,0	117,0±2,1	177,0±4,2	218,0±1,4	249,0±1,4
Materiał odniesienia	0,0	118,0	135,0	146,0	152,0
Próba kontrolna (ślepa)	0,0±0,0	25,3±0,0	29,5±2,0	33,8±0,0	36,6±0,0
BZT (mg O₂/mg)					
OLGP/16/KB/EP		0,91±0,02	1,48±0,04	1,84±0,01	2,12±0,01
Materiał odniesienia	0	0,93	1,06	1,12	1,15
TZT (mg O₂/mg)					
OLGP/16/KB/EP	2,45				



Rys. 100 Biodegradacja bioplastyfikatora po trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy oraz materiału odniesienia.

Testy laboratoryjne biodegradacji tlenowej w środowisku wodnym wykazały, że zarówno glikol etylenowy, użyty jako substancja odniesienia, jak i badany bioplastyfikator (OLGP/16/KB/EP) wykazują wysoką biodegradowalność. Po 28 dniach glikol etylenowy uległ rozkładowi w 89,5%, natomiast bioplastyfikator osiągnął stopień rozkładu 86,7%. Zgodnie z metodami respirometrycznymi, materiał jest uznawany za biodegradowalny, jeśli jego biodegradacja wynosi co najmniej 60% po 28 dniach badania. Wyniki przeprowadzonych badań jednoznacznie wskazują, że bioplastyfikator OLGP/16/KB/EP spełnia kryteria biodegradowalności zgodnie z normami metody respirometrycznej, w związku z tym, otrzymany bioplastyfikator można zaklasyfikować jako biodegradowalny. Potwierdza to jego potencjał jako ekologicznego dodatku do tworzyw sztucznych, który może przyczynić się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Wysoka biodegradowalność tego bioplastyfikatora sprawia, że jest on obiecującym rozwiązaniem w kontekście zrównoważonego rozwoju i produkcji bardziej przyjaznych środowisku materiałów.

6. PODSUMOWANIE

W niniejszej rozprawie doktorskiej skoncentrowano się na opracowaniu i wstępnym scharakteryzowaniu dwóch nowych, nieopisanych w literaturze bioplastyfikatorów przeznaczonych do uplastyczniania PVC. Wariant 1 bioplastyfikatora stanowiły epoksydowane estry mieszane kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego, z kolei wariant 2 bioplastyfikatora stanowiły estry mieszane kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego.

Z przeprowadzonych badań wynika, że spośród dwóch opracowanych wariantów, bioplastyfikator bazujący na kwasie oleinowym wykazywał znacznie lepszą efektywność w procesie uplastyczniania PVC. Wykazywał on lepszą kompatybilność z PVC oraz wyższą odporność na migrację, co jest kluczowym czynnikiem dla aplikacji przemysłowych. Synteza tego bioplastyfikatora przebiegała w trzech etapach. W pierwszym etapie prowadzono estryfikację kwasu oleinowego z glikolem propylenowym, w drugim etapie do otrzymanej mieszaniny z pierwszego etapu dodano kwas bursztynowy, a w trzecim etapie prowadzono reakcję epoksydacji. Każdy z etapów syntezy został zoptymalizowany, a uzyskane optymalne parametry i warunki zostały zweryfikowane na poziomie skali wielkolaboratoryjnej, obejmującej produkcję bioplastyfikatora w ilości około 6 kg.

Dokładna analiza strukturalna i chemiczna wybranego bioplastyfikatora, bazującego na kwasie oleinowym, została przeprowadzona przy użyciu zaawansowanych technik analitycznych. Techniki te obejmowały chromatografię gazową (GC/FID i GC/MS), chromatografię żelową (GCP), spektroskopię FTIR, spektroskopię NMR oraz analizę termogravimetryczną (TGA). Dodatkowo, przeprowadzono analizy miareczkowe, obejmujące oznaczenie liczby kwasowej, epoksydowej, hydroksylowej, estrowej oraz jodowej, a także badania biodegradacji, barwy, gęstości i lepkości bioplastyfikatora.

Wyniki badań wykazały, że kompozyty PVC z dodatkiem wybranego bioplastyfikatora charakteryzowały się doskonałymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak wysoka wytrzymałość na rozciąganie oraz dużym wydłużeniem przy zerwaniu. Kluczowym atutem bioplastyfikatora była również jego niska migracja z matrycy PVC, co czyni go szczególnie atrakcyjną alternatywą dla tradycyjnych plastyfikatorów ftalanowych, które są stopniowo wycofywane z rynku z powodu ich szkodliwości dla zdrowia ludzi i środowiska naturalnego.

Porównując próbki PVC przetwarzane w identycznych warunkach, z zastosowaniem 40 phr dostępnego w handlu plastyfikatora DEHP oraz bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP,

uzyskano zbliżone wartości właściwości mechanicznych. Wytrzymałość na rozciąganie dla obu próbek PVC wyniosła 22 MPa, natomiast wydłużenie przy zerwaniu osiągnęło 250% dla próbki PVC z bioplastyfikatorem, co jest nieco wyższym wynikiem w porównaniu do próbki z DEHP (220%). Po 7 dniach ubytek bioplastyfikatora wyniósł zaledwie 5%, podczas gdy próbka PVC z DEHP wykazała migrację na poziomie 15%. Wykorzystanie bioplastyfikatora w próbkach PVC pozwoliło więc uzyskać materiał elastyczny o doskonałych właściwościach mechanicznych, a jednocześnie bioplastyfikator wykazał znacznie lepszą odporność na migrację w porównaniu do DEHP.

Wyprodukowany w próbach wielkolaboratoryjnych bioplastyfikator w ilości około 6 kg jest kolejnym krokiem w kierunku jego komercjalizacji oraz uzyskania zrównoważonej i bezpiecznej alternatywy dla powszechnie stosowanych plastyfikatorów ftalanowych w przemyśle tworzyw sztucznych. Wyniki te stanowią istotny krok w kierunku rozwoju bardziej ekologicznych i bezpiecznych materiałów w przemyśle PVC, odpowiadając na rosnące zapotrzebowanie na produkty zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju.

Niniejszy projekt badawczy wpisuje się w działalność Łukasiewicz – ICSO "Blachownia", co pozwoli jednostce na rozszerzenie oferty wdrożeniowej o technologię produkcji dodatków do polimerów skierowanej do podmiotów z branży chemicznej, i uzyskanie korzyści finansowych. Wyniki badań zostaną wdrożone poprzez sprzedaż licencji na metodę syntezy bioplastyfikatora. Opracowana dokumentacja techniczna, w tym schematy instalacji produkcyjnej, posłuży do stworzenia oferty techniczno-ekonomicznej na metodę produkcji bioplastyfikatora. W oparciu o uzyskane rezultaty możliwe będzie także opracowanie oferty na gotowy plastyfikator w przypadku zainteresowania przedsiębiorców tym produktem w ilościach kilku – kilkudziesięciu kilogramów.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Godwin, A.D. Plasticizers. In *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications: Second Edition*; Elsevier Inc., 2017; pp. 533–553 ISBN 978-0-323-39040-8.
2. Wang, Y.; Qian, H. Phthalates and Their Impacts on Human Health. *Healthcare* **2021**, *9*, 603, doi:10.3390/healthcare9050603.
3. Daniels, P.H. A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2009**, *15*, 219–223, doi:10.1002/vnl.20211.
4. Chemical Economics Handbook Available online: <https://ihsmarkit.com/products/plasticizers-chemical-economics-handbook.html> (accessed on 6 December 2021).
5. Langer, E.; Bortel, K.; Waskiewicz, S.; Lenartowicz-Klik, M. *Plasticizers Derived from Post-Consumer PET: Research Trends and Potential Applications*; Plastics Design Library; William Andrew Publishing, 2020; ISBN 978-0-323-46200-6.
6. Hyatt, J.W. Hyatt, I.S. Improvement in Treating and Molding Pyroxyline. *US Pat.* 1870.
7. Wilkes, C.E.; Daniels, C.A.; Summers, W. *PVC Handbook*; Munich; Cincinnati, 2005; ISBN 978-3-446-22714-9.
8. Simonds, H.R. (Herbert R. Handbook of Plastics. *No Title*.
9. Navarro, R.; Perrino, M.P.; Tardajos, M.G.; Reinecke, H. Phthalate Plasticizers Covalently Bound to PVC: Plasticization with Suppressed Migration. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2377–2381, doi:10.1021/ma902740t.
10. Wypych, G. *Handbook of Plasticizers: Third Edition*; ChemTec Publishing, 2017; Vol. 1; ISBN 978-1-895198-97-3.
11. Cadogan, D.F.; Howick, C.J. Plasticizers. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2012; pp. 599–618.
12. Mauritz, K.A.; Storey, R.F.; Wilson, B.S. Efficiency of Plasticization of PVC by Higher-Order Di-Alkyl Phthalates and Survey of Mathematical Models for Prediction of Polymer/Diluent Blend Tg's. *J. Vinyl Technol.* **1990**, *12*, 165–173, doi:10.1002/vnl.730120309.
13. Kirkpatrick, A. Some Relations Between Molecular Structure and Plasticizing Effect. *J. Appl. Phys.* **1940**, *11*, 255–261, doi:10.1063/1.1712768.
14. Clark, F.W. Plasticizer. *Chem Ind* **1941**, *60*, 225–230.
15. Houwink, R. Proceedings of the XI Congress of Pure and Applied Chemistry. *Lond. UK* **1947**, 17–24.
16. Aiken, W.; Alfrey Jr., T.; Janssen, A.; Mark, H. Creep Behavior of Plasticized Vinylite VYNW. *J. Polym. Sci.* **1947**, *2*, 178–198, doi:10.1002/pol.1947.120020206.
17. Bocqué, M.; Voirin, C.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Robin, J.J. Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2016**, *54*, 11–33, doi:10.1002/pola.27917.
18. Reinecke, H.; Navarro, R.; Pérez, M. Plasticizers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Ltd, 2011 ISBN 978-0-471-44026-0.
19. Godwin, A.D.; Krauskopf, L.G. Monomeric Plasticizers. In *Handbook of Vinyl Formulating*; Grossman, R.F., Ed.; Wiley, 2008; pp. 173–238 ISBN 978-0-471-71046-2.
20. Jamarani, R.; Erythropel, H.C.; Nicell, J.A.; Leask, R.L.; Marić, M. How Green Is Your Plasticizer? *Polymers* **2018**, *10*, 1–17, doi:10.3390/polym10080834.
21. Kumar, S. Recent Developments of Biobased Plasticizers and Their Effect on Mechanical and Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride): A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 11659–11672, doi:10.1021/acs.iecr.9b02080.
22. Erythropel, H.C.; Dodd, P.; Leask, R.L.; Maric, M.; Cooper, D.G. Designing Green Plasticizers: Influence of Alkyl Chain Length on Biodegradation and Plasticization Properties of Succinate Based Plasticizers. *Chemosphere* **2013**, *91*, 358–365, doi:10.1016/j.chemosphere.2012.11.061.
23. Ito, Y.; Kamijima, M.; Nakajima, T. Di(2-Ethylhexyl) Phthalate-Induced Toxicity and Peroxisome Proliferator-Activated Receptor Alpha: A Review. *Environ. Health Prev. Med.* **2019**, *24*, 1–9, doi:10.1186/s12199-019-0802-z.
24. Yu, L.; Li, H.X.; Guo, J.Y.; Huang, Y.Q.; Wang, H.; Talukder, M.; Li, J.L. Di (2-Ethyl Hexyl) Phthalate (DEHP)-Induced Spleen Toxicity in Quail (*Coturnix Japonica*) via Disturbing Nrf2-Mediated Defense Response. *Environ. Pollut.* **2019**, *251*, 984–989, doi:10.1016/J.ENVPOL.2019.05.061.
25. Erythropel, H.C.; Shipley, S.; Börmann, A.; Nicell, J.A.; Maric, M.; Leask, R.L. Designing Green Plasticizers: Influence of Molecule Geometry and Alkyl Chain Length on the Plasticizing Effectiveness of Diester Plasticizers in PVC Blends. *Polymer* **2016**, *89*, 18–27, doi:10.1016/j.polymer.2016.02.031.

26. Biermann, U.; Jungbauer, A.; Metzger, J.O. Esters of Maleinized Fatty Compounds as Plasticizers. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114*, 49–54, doi:10.1002/ejlt.201100136.
27. Becker, K.; Seiwert, M.; Angerer, J.; Heger, W.; Koch, H.M.; Nagorka, R.; Roßkamp, E.; Schlüter, C.; Seifert, B.; Ullrich, D. DEHP Metabolites in Urine of Children and DEHP in House Dust. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2004**, *207*, 409–417, doi:10.1078/1438-4639-00309.
28. Fromme, H.; Schütze, A.; Lahrz, T.; Kraft, M.; Fembacher, L.; Siewering, S.; Burkardt, R.; Dietrich, S.; Koch, H.M.; Völkel, W. Non-Phthalate Plasticizers in German Daycare Centers and Human Biomonitoring of DINCH Metabolites in Children Attending the Centers (LUPE 3). *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2016**, *219*, 33–39, doi:10.1016/j.ijheh.2015.08.002.
29. Cartwright, C.D.; Thompson, I.P.; Burns, R.G. Degradation and Impact of Phthalate Plasticizers on Soil Microbial Communities. *Environ. Toxicol. Chem.* **2000**, *19*, 1253–1261, doi:10.1002/etc.5620190506.
30. Erythropel, H.C.; Maric, M.; Nicell, J.A.; Leask, R.L.; Yargeau, V. Leaching of the Plasticizer Di(2-Ethylhexyl)Phthalate (DEHP) from Plastic Containers and the Question of Human Exposure. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2014**, *98*, 9967–9981, doi:10.1007/s00253-014-6183-8.
31. Fromme, H.; Gruber, L.; Seckin, E.; Raab, U.; Zimmermann, S.; Kiranoglu, M.; Schlummer, M.; Schwegler, U.; Smolic, S.; Völkel, W.; et al. Phthalates and Their Metabolites in Breast Milk—Results from the Bavarian Monitoring of Breast Milk (BAMBI). *Environ. Int.* **2011**, *37*, 715–722, doi:10.1016/j.envint.2011.02.008.
32. Frederiksen, H.; Skakkebaek, N.E.; Andersson, A.-M. Metabolism of Phthalates in Humans. *Mol. Nutr. Food Res.* **2007**, *51*, 899–911, doi:10.1002/mnfr.200600243.
33. Giuliani, A.; Zuccarini, M.; Cichelli, A.; Khan, H.; Reale, M. Critical Review on the Presence of Phthalates in Food and Evidence of Their Biological Impact. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, *17*, 5655, doi:10.3390/ijerph17165655.
34. Y. -Y. Chou; P. -C. Huang; C. -C. Lee; M. -H. Wu; S. -J. Lin Phthalate Exposure in Girls During Early Puberty. *J. Pediatr. Endocrinol. Metab.* **2009**, *22*, 69–78, doi:10.1515/JPEM.2009.22.1.69.
35. Fenollar, O.; Sanchez-Nacher, L.; Garcia-Sanoguera, D.; López, J.; Balart, R. The Effect of the Curing Time and Temperature on Final Properties of Flexible PVC with an Epoxidized Fatty Acid Ester as Natural-Based Plasticizer. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 3702–3711, doi:10.1007/s10853-009-3495-7.
36. Perestrelo, R.; Silva, C.L.; Algarra, M.; Câmara, J.S. Evaluation of the Occurrence of Phthalates in Plastic Materials Used in Food Packaging. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 2130, doi:10.3390/app11052130.
37. Saabome Samuel Muobom Title: A Review on Plasticizers and Eco-Friendly Bioplasticizers: Biomass Sources and Market. *Int. J. Eng. Res.* **2020**, *V9*, 1138–1144, doi:10.17577/ijertv9is050788.
38. Samarth, N.B.; Mahanwar, P.A. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review. *Open J. Org. Polym. Mater.* **2015**, *5*, 1–22, doi:10.4236/ojopm.2015.51001.
39. Kale, A.E.; Goswami, D.G.; Zade, P.S.; Mandake, M.B. Recent Advances in Epoxidation of Vegetable Oils. *J. Emerg. Technol. Innov. Res.* **2017**, *4*.
40. Czogała, J.; Pankalla, E.; Turczyn, R. Recent Attempts in the Design of Efficient Pvc Plasticizers with Reduced Migration. *Materials* **2021**, *14*, 1–28, doi:10.3390/ma14040844.
41. Lindström, A.; Hakkarainen, M. Environmentally Friendly Plasticizers for Poly(Vinyl Chloride) - Improved Mechanical Properties and Compatibility by Using Branched Poly(Butylene Adipate) as a Polymeric Plasticizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 2180–2188, doi:10.1002/app.23633.
42. Burns, K.; Potgieter, J.H.; Potgieter-Vermaak, S.; Ingram, I.D.V.; Liauw, C.M. A Comparative Assessment of the Use of Suitable Analytical Techniques to Evaluate Plasticizer Compatibility. *J. Appl. Polym. Sci.* **2023**, *140*, e54104, doi:10.1002/app.54104.
43. Benaniba, M.T.; Belhaneche-Bensemra, N.; Gelbard, G. Stabilization of PVC by Epoxidized Sunflower Oil in the Presence of Zinc and Calcium Stearates. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *82*, 245–249, doi:10.1016/S0141-3910(03)00178-2.
44. Taghizadeh, M.T.; Nalbandi, N.; Bahadori, A. Stabilizing Effect of Epoxidized Sunflower Oil as a Secondary Stabilizer for Ca/Hg Stabilized PVC. *Express Polym. Lett.* **2008**, *2*, 65–76, doi:10.3144/expresspolymlett.2008.9.
45. Baltacıoğlu, H.; Balköse, D. Effect of Zinc Stearate and/or Epoxidized Soybean Oil on Gelation and Thermal Stability of PVC-DOP Plastigels. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 2488–2498, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19991205)74:10<2488::AID-APP18>3.0.CO;2-B.
46. Feng, G.; Hu, L.; Ma, Y.; Jia, P.; Hu, Y.; Zhang, M.; Liu, C.; Zhou, Y. 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.* **2018**, *189*, 334–343, doi:10.1016/j.jclepro.2018.04.085.
47. Bouchoul, B.; Benaniba, M.T.; Massardier, V. Thermal and Mechanical Properties of Bio-Based Plasticizers Mixtures on Poly (Vinyl Chloride). *Polimeros* **2017**, *27*, 237–246, doi:10.1590/0104-1428.14216.

48. Najafi, V.; Abdollahi, H. Internally Plasticized PVC by Four Different Green Plasticizer Compounds. *Eur. Polym. J.* **2020**, *128*, 109620, doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109620.
49. Bourdeaux, D.; Yessaad, M.; Chennell, P.; Larbre, V.; Eljezi, T.; Bernard, L.; Sautou, V.; Azaroual, N.; Barthelémy, C.; Décaudin, B.; et al. Analysis of PVC Plasticizers in Medical Devices and Infused Solutions by GC-MS. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2016**, *118*, 206–213, doi:10.1016/j.jpba.2015.10.034.
50. Erythropel, H.C.; Maric, M.; Cooper, D.G. Designing Green Plasticizers: Influence of Molecular Geometry on Biodegradation and Plasticization Properties. *Chemosphere* **2012**, *86*, 759–766, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.10.054.
51. Chaudhary, B.I.; Nguyen, B.-D.; Smith, P.; Sunday, N.; Luong, M.; Zamanskiy, A. Bis(2-Ethylhexyl) Succinate in Mixtures With Epoxidized Soybean Oil as Bio-Based Plasticizers for Poly(Vinylchloride)., doi:10.1002/pen.23934.
52. Stuart, A.; McCallum, M.M.; Fan, D.; LeCaptain, D.J.; Lee, C.Y.; Mohanty, D.K. Poly(Vinyl Chloride) Plasticized with Succinate Esters: Synthesis and Characterization. *Polym. Bull.* **2010**, *65*, 589–598, doi:10.1007/s00289-010-0271-4.
53. Stuart, A.; Lecaptain, D.J.; Lee, C.Y.; Mohanty, D.K. Poly(Vinyl Chloride) Plasticized with Mixtures of Succinate Di-Esters - Synthesis and Characterization. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2785–2791, doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.06.023.
54. Halloran, M.W.; Nicell, J.A.; Leask, R.L.; Marić, M. Small Molecule Plasticizers for Improved Migration Resistance: Investigation of Branching and Leaching Behaviour in PVC Blends. *Mater. Today Commun.* **2021**, *29*, 102874, doi:10.1016/J.MTCOMM.2021.102874.
55. Nosal, H.; Moser, K.; Warzała, M.; Holzer, A.; Stańczyk, D.; Sabura, E. Selected Fatty Acids Esters as Potential PHB-V Bioplasticizers: Effect on Mechanical Properties of the Polymer. *J. Polym. Environ.* **2020**, doi:10.1007/s10924-020-01841-5.
56. Srinivasa, P.C.; Ramesh, M.N.; Tharanathan, R.N. Effect of Plasticizers and Fatty Acids on Mechanical and Permeability Characteristics of Chitosan Films. *Food Hydrocoll.* **2007**, *21*, 1113–1122, doi:10.1016/j.foodhyd.2006.08.005.
57. Fenollar, O.; García, D.; Sánchez, L.; López, J.; Balart, R. Optimization of the Curing Conditions of PVC Plastics Based on the Use of an Epoxidized Fatty Acid Ester Plasticizer. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2674–2684, doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.05.029.
58. Yin, B.; Hakkarainen, M. Oligomeric Isosorbide Esters as Alternative Renewable Resource Plasticizers for PVC. *J Appl Polym Sci* **2010**, *119*, 2400–2407, doi:10.1002/app.32913.
59. Yang, Y.; Huang, J.; Zhang, R.; Zhu, J. Designing Bio-Based Plasticizers: Effect of Alkyl Chain Length on Plasticization Properties of Isosorbide Diesters in PVC Blends. *Mater. Des.* **2017**, *126*, 29–36, doi:10.1016/j.matdes.2017.04.005.
60. Van Haveren, J.; Oostveen, E.A.; Micciché, F.; Weijnen, J.G.J. How Biobased Products Contribute to the Establishment of Sustainable, Phthalate Free, Plasticizers and Coatings. *ACS Symp. Ser.* **2006**, *921*, 99–115, doi:10.1021/bk-2006-0921.ch008.
61. Chen, J.; Liu, Z.; Jiang, J.; Nie, X.; Zhou, Y.; Murray, R.E. A Novel Biobased Plasticizer of Epoxidized Cardanol Glycidyl Ether: Synthesis and Application in Soft Poly(Vinyl Chloride) Films. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 56171–56180, doi:10.1039/C5RA07096A.
62. Yang, P.; Sun, H.; Fan, H.; Shi, B. Novel Environmentally Sustainable Cardanol-Based Plasticizers: Synthesis and Properties. *Polym. Int.* **2016**, *65*, 464–472, doi:10.1002/pi.5083.
63. 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.* **2010**, *95*, 2169–2174, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.001.
64. Halloran, M.W.; Nicell, J.A.; Leask, R.L.; Marić, M. Bio-Based Glycerol Plasticizers for Flexible Poly(Vinyl Chloride) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, e52778, doi:10.1002/app.52778.
65. Ye, J.; Liu, S.; Xiang, J.; Lei, J.; Zhou, C. Preparation and Application of Triglyceride Plasticizers for Poly(Vinyl Chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1915–1921, doi:10.1002/app.38823.
66. Suárez Palacios, O.Y.; Narváez Rincón, P.C.; Corriou, J.-P.; Camargo Pardo, M.; Fonteix, C. Low-Molecular-Weight Glycerol Esters as Plasticizers for Poly(Vinyl Chloride). *J. Vinyl Addit. Technol.* **2014**, *20*, 65–71, doi:10.1002/vnl.21351.
67. Gama, N.; Santos, R.; Godinho, B.; Silva, R.; Ferreira, A. Triacetin as a Secondary PVC Plasticizer. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27*, 1294–1301, doi:10.1007/s10924-019-01432-z.
68. Rodríguez, M.T.; García, S.J.; Cabello, R.; Suay, J.J.; Gracenea, J.J. Effect of Plasticizer on the Thermal, Mechanical, and Anticorrosion Properties of an Epoxy Primer. *JCT Res.* **2005**, *2*, 557–564, doi:10.1007/s11998-005-0015-9.

69. Tan, S.G.; Chow, W.S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2010**, *49*, 1581–1590, doi:10.1080/03602559.2010.512338.
70. 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.* **2016**, *33*, 1080–1087, doi:10.1007/s11814-015-0213-9.
71. Chen, J.; Li, K.; Wang, Y.; Huang, J.; Nie, X.; Jiang, J. Synthesis and Properties of a Novel Environmental Epoxidized Glycidyl Ester of Ricinoleic Acetic Ester Plasticizer for Poly(Vinyl Chloride). **2017**, doi:10.3390/polym9120640.
72. Brostow, W.; Lu, X.; Osmanson, A.T. Nontoxic Bio-Plasticizers for PVC as Replacements for Conventional Toxic Plasticizers. *Polym. Test.* **2018**, *69*, 63–70, doi:10.1016/j.polymertesting.2018.03.007.
73. Li, Q.; Ma, S.; Xu, X.; Zhu, J. *Bio-Based Unsaturated Polyesters*; Elsevier Inc., 2019; ISBN 978-0-12-816129-6.
74. Waskitoaji, W.; Triwulandari, E.; Haryono, A. Synthesis of Plasticizers Derived from Palm Oil and Their Application in Polyvinyl Chloride. *Procedia Chem.* **2012**, *4*, 313–321, doi:10.1016/j.proche.2012.06.044.
75. Liu, D.; Jiang, P.; Nie, Z.; Wang, H.; Dai, Z.; Deng, J.; Cao, Z. Synthesis of an Efficient Bio-Based Plasticizer Derived from Waste Cooking Oil and Its Performance Testing in PVC. *Polym. Test.* **2020**, *90*, 106625, doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106625.
76. Hosney, H.; Nadiem, B.; Ashour, I.; Mustafa, I.; El-Shibiny, A. Epoxidized Vegetable Oil and Bio-Based Materials as PVC Plasticizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46270, doi:10.1002/app.46270.
77. 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.* **2010**, *95*, 2207–2212, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2010.01.027.
78. Karmalm, P.; Hjertberg, T.; Jansson, A.; Dahl, R. Thermal Stability of Poly(Vinyl Chloride) with Epoxidised Soybean Oil as Primary Plasticizer. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 2275–2281, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.019.
79. Jia, P.; Xia, H.; Tang, K.; Zhou, Y. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review. *Polymers* **2018**, *10*, doi:10.3390/polym10121303.
80. Ergoplast ES Hurt - Boryszew ERG Available online: <https://www.boryszewerg.com.pl/produkty/plastyfikatory-i-stabilizatory/plastyfikatory/plastyfikator-es/> (accessed on 15 January 2024).
81. Elsiwi, B.M.; Garcia-Valdez, O.; Erythropel, H.C.; Leask, R.L.; Nicell, J.A.; Maric, M. Fully Renewable, Effective, and Highly Biodegradable Plasticizer: Di-n-Heptyl Succinate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 12409–12418, doi:10.1021/acssuschemeng.0c02859.
82. Greco, A.; Ferrari, F.; Velardi, R.; Frigione, M.; Maffezzoli, A. Solubility and Durability of Cardanol Derived Plasticizers for Soft PVC. *Int. Polym. Process.* **2016**, *31*, 577–586, doi:10.3139/217.3237.
83. Greco, A.; Ferrari, F.; Maffezzoli, A. Thermal Analysis of Poly(Lactic Acid) Plasticized by Cardanol Derivatives. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *134*, 559–565, doi:10.1007/s10973-018-7059-4.
84. Greco, A.; Maffezzoli, A. Cardanol Derivatives as Innovative Bio-Plasticizers for Poly-(Lactic Acid). *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *132*, 213–219, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.020.
85. Lewandowski, K.; Skórczewska, K. A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling. *Polymers* **2022**, *14*, 3035, doi:10.3390/polym14153035.
86. Obłój-Muzaj, M.; Świerż-Matysia, B.; Szabłowska, B. *Polichlorek Winyly*; WNT: Warszawa, 1997; ISBN 83-204-2205-1.
87. Bilgiç, T. 2 - Processing of PVC. In *Advanced Polymer Processing Operations*; Cheremisinoff, N.P., Ed.; William Andrew Publishing: Westwood, NJ, 1998; pp. 39–68 ISBN 978-0-8155-1426-8.
88. Chaudhary, B.I.; Liotta, C.L.; Cogen, J.M.; Gilbert, M. Plasticized PVC. *Ref. Module Mater. Sci. Mater. Eng.* **2016**, 1–6, doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.02631-x.
89. Polyvinyl Chloride (PVC): Properties, Processing, and Applications - Matmatch Available online: <https://matmatch.com/learn/material/polyvinyl-chloride-pvc> (accessed on 10 November 2023).
90. Nakajima, N.; Kwak, S.-Y. Effect of Plasticizer Type on Gelation and Fusion of PVC Plastisol, Dialkyl Phthalate Series. *J. Vinyl Technol.* **1991**, *13*, 212–222, doi:10.1002/vnl.730130411.
91. Fråne, A.; Miliute-Plepiene, J.; Almasi, A.M.; Westöö, A.-K. *PVC Waste Treatment in the Nordic Countries*; TemaNord; 2018:501.; Nordic Council of Ministers: Copenhagen, 2019; ISBN 978-92-893-5969-6.
92. The European Council of Vinyl Manufacturers Available online: <https://pvc.org/> (accessed on 10 November 2023).
93. Marcilla, A.; García, S.; García-Quesada, J.C. Study of the Migration of PVC Plasticizers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 457–463, doi:10.1016/S0165-2370(03)00131-1.

94. Marcilla, A.; Garcia, S.; Garcia-Quesada, J.C. Migrability of PVC Plasticizers. *Polym. Test.* **2008**, *27*, 221–233, doi:10.1016/j.polymertesting.2007.10.007.
95. Chen, Y.; Zhou, S.; Pan, S.; Zhao, D.; Wei, J.; Zhao, M.; Fan, H. Methods for Determination of Plasticizer Migration from Polyvinyl Chloride Synthetic Materials: A Mini Review. *J. Leather Sci. Eng.* **2022**, *4*, 8, doi:10.1186/s42825-022-00081-8.
96. Plasticizer Global Market Volume 2015-2030 Available online: <https://www.statista.com/statistics/1245193/plasticizer-market-volume-worldwide/> (accessed on 26 June 2024).
97. Plasticizers Market Size, Share and Analysis Report 2030 Available online: <https://www.psmarketresearch.com/market-analysis/plasticizers-market> (accessed on 26 June 2024).
98. Bioplasticizers Market Available online: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bio-plasticizers-market> (accessed on 13 November 2023).
99. Bioplasticizers Market Available online: <https://www.precedenceresearch.com/bio-plasticizers-market> (accessed on 13 November 2023).
100. Oxoplast – Grupa Azoty ZAK S.A. Available online: <https://oxoplast.com/> (accessed on 16 November 2023).
101. Boryszew ERG Available online: <https://www.boryszewerg.com.pl/> (accessed on 16 November 2023).
102. Khan, Z.; Javed, F.; Shamair, Z.; Hafeez, A.; Fazal, T.; Aslam, A.; Zimmerman, W.B.; Rehman, F. Current Developments in Esterification Reaction: A Review on Process and Parameters. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *103*, 80–101, doi:10.1016/j.jiec.2021.07.018.
103. Sirsam, R.; Hansora, D.; Usmani, G.A. A Mini-Review on Solid Acid Catalysts for Esterification Reactions. *J. Inst. Eng. India Ser. E* **2016**, *97*, 167–181, doi:10.1007/s40034-016-0078-4.
104. Aslam, M.; Torrence, G.P.; Zey, E.G. Esterification. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Ltd, 2000 ISBN 978-0-471-23896-6.
105. Busto, M.; Torresi, P.; Manuale, D.; Yori, J.C.; Vera, C. Integration of Solvent Extraction and Noncatalytic Esterification for the Treatment of Acidic Feedstocks. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 3952–3959, doi:10.1021/acs.energyfuels.9b04258.
106. Munck, N.A.D. Esterification Process 2015.
107. Jyoti, G.; Keshav, A.; Anandkumar, J.; Bhoi, S. Homogeneous and Heterogeneous Catalyzed Esterification of Acrylic Acid with Ethanol: Reaction Kinetics and Modeling. *Int. J. Chem. Kinet.* **2018**, *50*, 370–380, doi:10.1002/kin.21167.
108. Jyoti, G.; Keshav, A.; Anandkumar, J. Experimental and Kinetic Study of Esterification of Acrylic Acid with Ethanol Using Homogeneous Catalyst. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2016**, *14*, 571–578, doi:10.1515/ijcre-2015-0131.
109. Mendaros, C.M.; Go, A.W.; Nietes, W.J.T.; Gollem, B.E.J.O.; Cabatingan, L.K. Direct Sulfonation of Cacao Shell to Synthesize a Solid Acid Catalyst for the Esterification of Oleic Acid with Methanol. *Renew. Energy* **2020**, *152*, 320–330, doi:10.1016/j.renene.2020.01.066.
110. Nugraheni, I.K.; Nuryati, N.; Persada, A.A.B.; Triyono, T.; Trisunaryanti, W. Impregnated Zeolite as Catalyst in Esterification Treatment from High Free Fatty Acids Palm Oil Mill Effluent. *J. Rekayasa Kim. Lingkungan.* **2021**, *16*, 19–27, doi:10.23955/rkl.v16i2.16378.
111. Henz, M.M.; Guimarães, M.G.; Evaristo, R.B.W.; Rocha, R.O.; de Melo, L.R.; de Macedo, J.L.; Ghesti, G.F. New Greener Method for the Preparation of Heteropolyacid Compounds (HPW) Modified with Metallic Tin and Application in the Lactic Acid Esterification Reaction. *J. Braz. Chem. Soc.* **2021**, *32*, 503–512, doi:10.21577/0103-5053.20200204.
112. Osazuwa, O.U.; Abidin, S.Z. The Functionality of Ion Exchange Resins for Esterification, Transesterification and Hydrogenation Reactions. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 7658–7670, doi:10.1002/slct.202001381.
113. Murugan, E.; Arunachalam, P.; Jebaranjitham, J.N. Efficient Soluble and Polymer Cross Linked Insoluble Poly-4-Vinyl Pyridine Metal(V) Chloride Catalysts for Esterification of Butanol with Acetic Acid. *Indian J. Chem. -Sect. IJCA* **2020**, *59*, 1327–1340, doi:10.56042/ijca.v59i9.41278.
114. Pourzolfaghar, H.; Abnisa, F.; Daud, W.M.A.W.; Aroua, M.K. A Review of the Enzymatic Hydroesterification Process for Biodiesel Production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *61*, 245–257, doi:10.1016/j.rser.2016.03.048.
115. Meher, L.C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S.N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification— a Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248–268, doi:10.1016/j.rser.2004.09.002.
116. Musa, I.A. The Effects of Alcohol to Oil Molar Ratios and the Type of Alcohol on Biodiesel Production Using Transesterification Process. *Egypt. J. Pet.* **2016**, *25*, 21–31, doi:10.1016/j.ejpe.2015.06.007.
117. Kayode, B.; Hart, A. An Overview of Transesterification Methods for Producing Biodiesel from Waste Vegetable Oils. *Biofuels* **2019**, *10*, 419–437, doi:10.1080/17597269.2017.1306683.

118. Musik, M.; Janus, E.; Peřech, R.; Sařaciński, Ł. Effective Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Hydrogen Peroxide by the Catalytic System H3PW12O40/Quaternary Phosphonium Salts. *Catalysts* **2021**, *11*, 1058, doi:10.3390/catal11091058.
119. Nowicki, J.; Nowakowska-Bogdan, E.; Lukosek, M. Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Ester Promoted by Imidazolium Acidic Ionic Liquids: An Unexpected Selectivity Phenomena. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202203117, doi:10.1002/slct.202203117.
120. Miao, S.; Zhang, S.; Su, Z.; Wang, P. A Novel Vegetable Oil–Lactate Hybrid Monomer for Synthesis of High-Tg Polyurethanes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48*, 243–250, doi:10.1002/pola.23759.
121. Karadeniz, K.; Çalıkođlu, Y.; Sen, M.Y. A Novel Polyurethanes from Epoxidized Soybean Oil Synthesized by Ring Opening with Bifunctional Compounds. *Polym. Bull.* **2017**, *74*, 2819–2839, doi:10.1007/s00289-016-1867-0.
122. Parreira, T.F.; Ferreira, M.M.C.; Sales, H.J.S.; De Almeida, W.B. Quantitative Determination of Epoxidized Soybean Oil Using Near-Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. *Appl. Spectrosc.* **2002**, *56*, 1607–1614, doi:10.1366/000370202321115887.
123. Gamage, P.K.; O'Brien, M.; Karunanayake, L. Epoxidation of Some Vegetable Oils and Their Hydrolysed Products with Peroxyformic Acid - Optimised to Industrial Scale. *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka* **2009**, *37*, 229, doi:10.4038/jnsfsr.v37i4.1469.
124. Köckritz, A.; Martin, A. Oxidation of Unsaturated Fatty Acid Derivatives and Vegetable Oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 812–824, doi:10.1002/ejlt.200800042.
125. Gurbanov, M.Sh.; Mamedov, B.A. Epoxidation of Flax Oil with Hydrogen Peroxide in a Conjugate System in the Presence of Acetic Acid and Chlorinated Cation Exchanger KU-2×8 as Catalyst. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, *82*, 1483–1487, doi:10.1134/S1070427209080308.
126. Janković, M.R.; Sinadinović-Fiřer, S.V.; Govedarica, O.M. Kinetics of the Epoxidation of Castor Oil with Peracetic Acid Formed in Situ in the Presence of an Ion-Exchange Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 9357–9364, doi:10.1021/ie500876a.
127. Dehonor-Márquez, E.; Nieto-Alarcón, J.F.; Viguera-Santiago, E.; Hernández-Lopéz, S. Effective and Fast Epoxidation Reaction of Linseed Oil Using 50 Wt% Hydrogen Peroxide. *Am. J. Chem.* **2018**, *8*, 99–106.
128. Janković, M.R.; Govedarica, O.M.; Sinadinović-Fiřer, S.V. The Epoxidation of Linseed Oil with in Situ Formed Peracetic Acid: A Model with Included Influence of the Oil Fatty Acid Composition. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *143*, 111881, doi:10.1016/j.indcrop.2019.111881.
129. Fong, M.N.F.; Salimon, J. Epoxidation of Palm Kernel Oil Fatty Acids. *J. Sci. Technol.* **2012**, *4*.
130. Dinda, S.; Patwardhan, A.V.; Goud, V.V.; Pradhan, N.C. Epoxidation of Cottonseed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 3737–3744, doi:10.1016/j.biortech.2007.07.015.
131. Saurabh, T. EPOXIDATION OF VEGETABLE OILS: A REVIEW.
132. Milchert, E.; Malarczyk-Matusiak, K.; Musik, M. Technological Aspects of Vegetable Oils Epoxidation in the Presence of Ion Exchange Resins: A Review. *Pol. J. Chem. Technol.* **2016**, *18*, 128–133, doi:10.1515/pjct-2016-0059.
133. Milchert, E.; Malarczyk, K.; Kłos, M. Technological Aspects of Chemoenzymatic Epoxidation of Fatty Acids, Fatty Acid Esters and Vegetable Oils: A Review. *Molecules* **2015**, *20*, 21481–21493, doi:10.3390/molecules201219778.
134. Goud, V.V.; Patwardhan, A.V.; Dinda, S.; Pradhan, N.C. Epoxidation of Karanja (*Pongamia Glabra*) Oil Catalysed by Acidic Ion Exchange Resin. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 575–584, doi:10.1002/ejlt.200600298.
135. Cooney, T.I.; Cardona, F.; Tran-Cong, T. Kinetics of in Situ Epoxidation of Hemp Oil under Heterogeneous Reaction Conditions: An Overview with Preliminary Results. In Proceedings of the Proceedings of the 1st International Postgraduate Conference on Engineering, Designing and Developing the Built Environment for Sustainable Wellbeing (eddBE 2011); Cowled, C.J.L., Ed.; University of Southern Queensland: Brisbane, Australia, January 1 2011.
136. Cai, S.; Wang, L. Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters in the Presence of SO₃H-Functional Brønsted Acidic Ionic Liquid as Catalyst. *Chin. J. Chem. Eng.* **2011**, *19*, 57–63, doi:10.1016/S1004-9541(09)60177-4.
137. Hájek, M.; Kocián, D.; Douda, M. Statistical Evaluation of the Epoxidation of Esters from Vegetable Oils and Optimization of Reaction Conditions. *Renew. Energy* **2023**, *213*, 157–164, doi:10.1016/j.renene.2023.05.061.
138. Lehnen, D.R.; Guzzatto, R.; Defferrari, D.; Albornoz, L.L.; Samios, D. Solvent-Free Biodiesel Epoxidation. *Environ. Chem. Lett.* **2014**, *12*, 335–340, doi:10.1007/s10311-013-0448-9.

139. Sepulveda, J.; Teixeira, S.; Schuchardt, U. Alumina-Catalyzed Epoxidation of Unsaturated Fatty Esters with Hydrogen Peroxide. *Appl. Catal. Gen.* **2007**, *318*, 213–217, doi:10.1016/j.apcata.2006.11.004.
140. Okieimen, F.E.; Bakare, O.I.; Okieimen, C.O. Studies on the Epoxidation of Rubber Seed Oil. *Ind. Crops Prod.* **2002**, *15*, 139–144, doi:10.1016/S0926-6690(01)00104-2.
141. Campanella, A.; Baltanás, M.A.; Capel-Sánchez, M.C.; Campos-Martín, J.M.; Fierro, J.L.G. Soybean Oil Epoxidation with Hydrogen Peroxide Using an Amorphous Ti/SiO₂ Catalyst. *Green Chem.* **2004**, *6*, 330–334, doi:10.1039/B404975F.
142. Rios, L.A.; Weckes, P.; Schuster, H.; Hoelderich, W.F. Mesoporous and Amorphous Ti–Silicas on the Epoxidation of Vegetable Oils. *J. Catal.* **2005**, *232*, 19–26, doi:10.1016/j.jcat.2005.02.011.
143. Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Coluccia, S.; Marchese, L. Epoxidation of Unsaturated FAMES Obtained from Vegetable Source over Ti(IV)-Grafted Silica Catalysts: A Comparison between Ordered and Non-Ordered Mesoporous Materials. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *250*, 218–225, doi:10.1016/j.molcata.2006.01.032.
144. Smeets, V.; Gaigneaux, E.M.; Debecker, D.P. Titanosilicate Epoxidation Catalysts: A Review of Challenges and Opportunities. *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202101132, doi:10.1002/cctc.202101132.
145. Poli, E.; Clacens, J.-M.; Barrault, J.; Pouilloux, Y. Solvent-Free Selective Epoxidation of Fatty Esters over a Tungsten-Based Catalyst. *Catal. Today* **2009**, *140*, 19–22, doi:10.1016/j.cattod.2008.07.004.
146. Du, G.; Tekin, A.; Hammond, E.G.; Wood, L.K. Catalytic Epoxidation of Methyl Linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 477–480, doi:10.1007/s11746-004-0926-3.
147. Stamate, A.-E.; Pavel, O.D.; Zavoianu, R.; Marcu, I.-C. Highlights on the Catalytic Properties of Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides: A Review. *Catalysts* **2020**, *10*, 57, doi:10.3390/catal10010057.
148. Mouanni, S.; Amitouche, D.; Mazari, T.; Rabia, C. Transition Metal-Substituted Keggin-Type Polyoxometalates as Catalysts for Adipic Acid Production. *Appl. Petrochem. Res.* **2019**, *9*, 67–75, doi:10.1007/s13203-019-0226-0.
149. Cokoja, M.; Reich, R.M.; Wilhelm, M.E.; Kaposi, M.; Schäffer, J.; Morris, D.S.; Münchmeyer, C.J.; Anthofer, M.H.; Markovits, I.I.E.; Kühn, F.E.; et al. Olefin Epoxidation in Aqueous Phase Using Ionic-Liquid Catalysts. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1773–1776, doi:10.1002/cssc.201600373.
150. Santiago, C.C.; Lafuente, L.; Bravo, R.; Díaz, G.; Ponzinibbio, A. Ionic Liquids as Phase Transfer Catalysts: Enhancing the Biphasic Extractive Epoxidation Reaction for the Selective Synthesis of β -O-Glycosides. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3739–3742, doi:10.1016/j.tetlet.2017.08.033.
151. Guajardo, N.; Carlesi, C.; Schrebler, R.; Morales, J. Applications of Liquid/Liquid Biphasic Oxidations by Hydrogen Peroxide with Ionic Liquids or Deep Eutectic Solvents. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 165–176, doi:10.1002/cplu.201600594.
152. Noor Armylisas, A.H.; Siti Hazirah, M.F.; Yeong, S.K.; Hazimah, A.H. Modification of Olefinic Double Bonds of Unsaturated Fatty Acids and Other Vegetable Oil Derivatives via Epoxidation: A Review. *Grasas Aceites* **2017**, *68*, 174, doi:10.3989/gya.0684161.
153. Wang, J.; Zhao, X.; Liu, D. Preparation of Epoxidized Fatty Acid Methyl Ester with in Situ Auto-Catalyzed Generation of Performic Acid and the Influence of Impurities on Epoxidation. *Waste Biomass Valorization* **2018**, *9*, 1881–1891, doi:10.1007/s12649-017-9945-6.
154. Cai, X.; Zheng, J.L.; Aguilera, A.F.; Vernières-Hassimi, L.; Tolvanen, P.; Salmi, T.; Leveneur, S. Influence of Ring-opening Reactions on the Kinetics of Cottonseed Oil Epoxidation. *Int. J. Chem. Kinet.* **2018**, *50*, 726–741, doi:10.1002/kin.21208.
155. Turco, R.; Tesser, R.; Russo, V.; Cogliano, T.; Di Serio, M.; Santacesaria, E. Epoxidation of Linseed Oil by Performic Acid Produced In Situ. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 16607–16618, doi:10.1021/acs.iecr.1c02212.
156. Milchert, E. Epoxidation of the Rapeseed Oil with Peracetic and Performic Acid.
157. Hájek, M.; Hájek, T.; Kocián, D.; Frolich, K.; Peller, A. Epoxidation of Methyl Esters as Valuable Biomolecules: Monitoring of Reaction. *Molecules* **2023**, *28*, 2819, doi:10.3390/molecules28062819.
158. PN-EN 14104:2004 - Oil and Fat Processing Products - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Acid Value;
159. PN-C-89085-13:1987 - Epoxy Resins - Test Methods - Determination of Oxirane Value and Epoxide Equivalent;
160. DIN 53240-1:2013 - Determination of Hydroxyl Value - Part 1: Method without Catalyst;
161. PN 87/C-04281:1987 - Organic Chemical Products - Test Methods - Determination of Iodine Value;
162. PN-EN ISO 3657:2004 - Vegetable and Animal Oils and Fats - Determination of Saponification Value;
163. PN-ISO 760:2001 - Determination of Water - Karl Fischer Method (General Method);

164. PN-EN ISO 3104:2004 - Petroleum Products - Transparent and Opaque Liquids - Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity;
165. PN-EN ISO 3675:2004 - Crude Oil and Liquid Petroleum Products - Laboratory Density Determination - Areometer Method;
166. PN-ISO 6286:1994 – Molecular Absorption Spectrometry. Terminology, General Information, Apparatus;
167. PN-ISO 868:2003 Determination of Indentation Hardness by Means of a Durometer (Shore Hardness);
168. PN-EN ISO 1183-1:2019 Plastics — Methods for Determining the Density of Non-Cellular Plastics — Part 1: Immersion Method, Liquid Pycnometer Method and Titration Method;
169. PN-EN ISO 527-1:2020 Plastics — Determination of Tensile Properties — Part 1: General Principles;
170. PN-EN ISO 527-2:2012 Plastics — Determination of Tensile Properties — Part 2: Test Conditions for Moulding and Extrusion Plastics;
171. PN-EN ISO 177:2003 Plastics — Determination of Migration of Plasticizers;
172. Gennadios, A.; Weller, C.L.; Hanna, M.A.; Froning, G.W. Mechanical and Barrier Properties of Egg Albumen Films. *J. Food Sci.* **1996**, *61*, 585–589, doi:10.1111/j.1365-2621.1996.tb13164.x.
173. do A. Sobral, P.J.; dos Santos, J.S.; García, F.T. Effect of Protein and Plasticizer Concentrations in Film Forming Solutions on Physical Properties of Edible Films Based on Muscle Proteins of a Thai Tilapia. *J. Food Eng.* **2005**, *70*, 93–100, doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.09.015.
174. Hájek, M.; Vávra, A.; de Paz Carmona, H.; Kocík, J. The Catalysed Transformation of Vegetable Oils or Animal Fats to Biofuels and Bio-Lubricants: A Review. *Catalysts* **2021**, *11*, 1118, doi:10.3390/catal11091118.
175. Salih, N.; Salimon, J.; Yousif, E. The Physicochemical and Tribological Properties of Oleic Acid Based Triester Biolubricants. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *34*, 1089–1096, doi:10.1016/j.indcrop.2011.03.025.
176. Sharma, B.K.; Doll, K.M.; Erhan, S.Z. Oxidation, Friction Reducing, and Low Temperature Properties of Epoxy Fatty Acid Methyl Esters. *Green Chem.* **2007**, *9*, 469–474, doi:10.1039/B614100E.
177. Nosal, H.; Nowicki, J.; Warzała, M.; Semeniuk, I.; Sabura, E. Synthesis and Characterization of Alkyd Resins Based on Camelina Sativa Oil, Glycerol and Selected Epoxidized Vegetable Oils as Functional Modifiers. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *101*, 553–568, doi:10.1016/j.porgcoat.2016.10.003.
178. Nosal-Kovalenko, H.; Krasuska, A.; Warzała, M.; Robaszkiewicz, A.; Ledniowska, K.; Stańczyk, D.; Hordyjewicz-Baran, Z.; Bartoszewicz, M.; Semeniuk, I.; Zarębska, M. Synthesis and Characterization of New Bio-Based Nonmigrating Poly(Vinyl Chloride) Plasticizers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2023**, *140*, 53541, doi:10.1002/app.53541.
179. Nosal, H.; Warzała, M.; Robaszkiewicz, A.; Krasuska, A.; Stańczyk, D.; Stempirski, E.; Ledniowska, K.; Fiszler, R. Sposób Otrzymywania Estrów Kwasów Tłuszczowych 2021.
180. Robaszkiewicz, A.; Warzała, M.; Nosal, H.; Krasuska, A.; Stańczyk, D.; Ledniowska, K. Sposób Otrzymywania Niesymetrycznych Estrów Kwasów Organicznych 2021.
181. Danov, S.M.; Kazantsev, O.A.; Esipovich, A.L.; Belousov, A.S.; Rogozhin, A.E.; Kanakov, E.A. Recent Advances in the Field of Selective Epoxidation of Vegetable Oils and Their Derivatives: A Review and Perspective. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3659–3675, doi:10.1039/C7CY00988G.
182. Ledniowska, K.; Nosal-Kovalenko, H.; Janik, W.; Krasuska, A.; Sabura, E.; Bartoszewicz, M.; Rybak, A. Effective , Environmentally Friendly PVC Plasticizers Based on Succinic Acid. *Polymers* **2022**, *14*, 1295.
183. Coltro, L.; Pitta, J.B.; Madaleno, E. Performance Evaluation of New Plasticizers for Stretch PVC Films. *Polym. Test.* **2013**, *32*, 272–278, doi:10.1016/j.polymertesting.2012.11.009.
184. King, R.; Grau-Bové, J.; Curran, K. Plasticiser Loss in Heritage Collections: Its Prevalence, Cause, Effect, and Methods for Analysis. *Herit. Sci.* **2020**, *8*, 1–17, doi:10.1186/s40494-020-00466-0.
185. Ledniowska, K.; Janik, W.; Nosal-Kovalenko, H.; Sabura, E.; Basiak, E.; Jaskiewicz, A.; Rybak, A. Epoxidized Esters of Succinic Acid, Oleic Acid and Propylene Glycol as an Effective Bioplasticizer for PVC : A Study of Processing Conditions on the Physico-chemical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2024**, *141*, e55218, doi:10.1002/app.55218.
186. Bekker, M.; Robertson, D.; Duveskog, H.; van Reenen, A.J. Performance Mapping toward Optimal Addition Levels and Processing Conditions for Different Types of Hydrocarbon Waxes Typically Used as External Lubricants in Sn-Stabilized PVC Pipe Formulations. *ACS Omega* **2022**, *7*, 22199–22209, doi:10.1021/acsomega.2c00392.
187. Jubsilp, C.; Asawakosinchai, A.; Mora, P.; Saramas, D.; Rimdusit, S. Effects of Organic Based Heat Stabilizer on Properties of Polyvinyl Chloride for Pipe Applications: A Comparative Study with Pb and CaZn Systems. *Polymers* **2022**, *14*, 133, doi:10.3390/polym14010133.
188. Dutta, K.; Das, S.; Kundu, P.P. Epoxidized Esters of Palm Kernel Oil as an Effective Plasticizer for PVC: A Study of Mechanical Properties and Effect of Processing Conditions. *Int. Polym. Process.* **2014**, *29*, 495–506, doi:10.3139/217.2922.

189. Pan, Y.-T.; Wang, D.-Y. One-Step Hydrothermal Synthesis of Nano Zinc Carbonate and Its Use as a Promising Substitute for Antimony Trioxide in Flame Retardant Flexible Poly(Vinyl Chloride). *RSC Adv.* **2015**, *5*, 27837–27843, doi:10.1039/C5RA02987B.
190. Jia, P.; Hu, L.; Yang, X.; Zhang, M.; Shang, Q.; Zhou, Y. Internally Plasticized PVC Materials via Covalent Attachment of Aminated Tung Oil Methyl Ester. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 30101–30108, doi:10.1039/C7RA04386D.
191. Jia, P.; Zhang, M.; Hu, L.; Wang, R.; Sun, C.; Zhou, Y. Cardanol Groups Grafted on Poly(Vinyl Chloride)—Synthesis, Performance and Plasticization Mechanism. *Polymers* **2017**, *9*, 621, doi:10.3390/polym9110621.
192. Cui, M.; Zhang, L.; Lou, P.; Zhang, X.; Han, X.; Zhang, Z.; Zhu, S. Study on Thermal Degradation Mechanism of Heat-Resistant Epoxy Resin Modified with Carboranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *176*, 109143, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109143.
193. Alobad, Z.K.; Alraheem, H.S. Effect of Additives on the Tg, Tp and Gelation Degree of the Pvc Products. *Int. J. Civ. Eng. Technol.* **2018**, *9*, 2036–2043.
194. Subban, R.H.Y.; Arof, A.K. Plasticiser Interactions with Polymer and Salt in PVC–LiCF₃SO₃–DMF Electrolytes. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1841–1847, doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.03.026.
195. Al-Hosney, H.A.; Grassian, V.H. Water, Sulfur Dioxide and Nitric Acid Adsorption on Calcium Carbonate: A Transmission and ATR-FTIR Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1266–1276, doi:10.1039/B417872F.
196. Cai, G.-B.; Chen, S.-F.; Liu, L.; Jiang, J.; Yao, H.-B.; Xu, A.-W.; Yu, S.-H. 1,3-Diamino-2-Hydroxypropane-N,N,N',N'-Tetraacetic Acid Stabilized Amorphous Calcium Carbonate: Nucleation, Transformation and Crystal Growth. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 234–241, doi:10.1039/B911426M.
197. Andjelković, T.; Bogdanović, D.; Kostić, I.; Kocić, G.; Nikolić, G.; Pavlović, R. Phthalates Leaching from Plastic Food and Pharmaceutical Contact Materials by FTIR and GC-MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*, 31380–31390, doi:10.1007/s11356-021-12724-0.
198. Beltrán, M.; García, J.C.; Marcilla, A. Infrared Spectral Changes in PVC and Plasticized PVC during Gelation and Fusion. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 453–462, doi:10.1016/S0014-3057(96)00213-3.
199. Tabb, D.L.; Koenig, J.L. Fourier Transform Infrared Study of Plasticized and Unplasticized Poly(Vinyl Chloride). *Macromolecules* **1975**, *8*, 929–934, doi:10.1021/ma60048a043.
200. Sun, B.; Chaudhary, B.I.; Shen, C.-Y.; Mao, D.; Yuan, D.-M.; Dai, G.-C.; Li, B.; Cogen, J.M. Thermal Stability of Epoxidized Soybean Oil and Its Absorption and Migration in Poly(Vinylchloride). *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53*, 1645–1656, doi:doi:10.1002/pen.23417.
201. Balköse, D.; Egbuchunam, T.O.; Okieimen, F.E. Formulation and Properties' Evaluation of PVC/(Diocetyl Phthalate)/ (Epoxidized Rubber Seed Oil) Plastigels. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2008**, *14*, 65–72, doi:10.1002/vnl.20142.
202. Lerke, G.; Lerke, I.; Szymański, W. Stabilization of Gamma-Irradiated Poly(Vinyl Chloride) by Epoxy Compounds. I. Radiation Yield of Hydrogen Chloride and Changes of Epoxy Group Concentration in Gamma-Irradiated PVC–Stabilizer Mixtures. *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *28*, 501–511, doi:doi:10.1002/app.1983.070280206.
203. 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.* **2006**, *91*, 2715–2722, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.015.

SPIS RYSUNKÓW I TABEL

RYSUNKI:

Rys. 1 Teorie plastyfikacji.	16
Rys. 2 Klasyfikacja plastyfikatorów.	17
Rys. 3 Struktura chemiczna kwasu ortoftalowego (A), izoftalowego (B) i tereftalowego (C).	21
Rys. 4 Struktura chemiczna DEHP, DINP i DEHT.	22
Rys. 5 Struktura chemiczna TEHTM i TINTM.	23
Rys. 6 Struktura chemiczna DEHA.	24
Rys. 7 Struktura chemiczna DINA.	24
Rys. 8 Struktura chemiczna DIDA.	24
Rys. 9 Struktura chemiczna DEHZ.	25
Rys. 10 Struktura chemiczna DEHSb.	25
Rys. 11 Struktura chemiczna DEGDB i DPGDB.	26
Rys. 12 Struktura chemiczna DINCH.	26
Rys. 13 Struktura chemiczna TOF.	27
Rys. 14 Struktura chemiczna triglicerydów i kwasów tłuszczowych.	30
Rys. 15 Struktura chemiczna ESBO.	33
Rys. 16 Struktura chemiczna ATBC.	34
Rys. 17 Struktura chemiczna DEHS.	34
Rys. 18 Struktura chemiczna izosorbidu (A), izomannidu (B) i izoididu (C).	36
Rys. 19 Struktura chemiczna kardanolu.	37
Rys. 20 Schemat otrzymywania triglicerydów.	38
Rys. 21 Schemat reakcji polimeryzacji chlorku winylu.	39
Rys. 22 Skład kompozycji plastyfikowanego PVC (PVC-P).	41
Rys. 23 Skład kompozycji nieplastyfikowanego PVC. (PVC-NP)	41
Rys. 24 Zastosowanie PVC.	43
Rys. 25 Wielkość rynku plastyfikatorów na całym świecie w latach 2015-2030 (* - oznacza prognozę).	44
Rys. 26 Schemat reakcji estryfikacji.	47
Rys. 27 Schemat reakcji transestryfikacji.	49
Rys. 28 Reakcje uboczne podczas reakcji epoksydacji.	52
Rys. 29 Schemat reakcji epoksydacji z użyciem kwasu nadkarboksylowego.	53
Rys. 30 Zestaw wykorzystywany w procesie estryfikacji i epoksydacji w skali laboratoryjnej, na zdjęciu reaktor szklany o pojemności 1000 cm ³	57
Rys. 31 Zestaw wykorzystywany w procesie estryfikacji i epoksydacji w skali wielkolaboratoryjnej, na zdjęciu reaktor ze stali kwasoodpornej o pojemności 15 dm ³	58
Rys. 32 Mieszalnik periodyczny firmy HAAKE™ PolyLab™ QC wykorzystywany do przygotowania kompozytów PVC.	58
Rys. 33 Prasa hydrauliczna typ LP-S-50 firmy Labtech Engineering Co. wykorzystywana do prasowania żelowanych próbek PVC.	59
Rys. 34 Zaprojektowane struktury epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 1).	67
Rys. 35 Zaprojektowane struktury estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 2).	67
Rys. 36 Schemat reakcji otrzymywania epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 1)	70
Rys. 37 Schemat reakcji otrzymywania estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 2)	75
Rys. 38 Chromatogram GC/MS produktu po pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/3) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: kwas oleinowy (substrat), I – monooleinian glikolu propylenowego (MOLGP), II – dioleinian glikolu propylenowego (DOLGP).	81

Rys. 39 Wykres przedstawiający wydajność, a także stopień przereagowania kwasu oleinowego oraz glikolu propylenowego dla badanych wariantów stosunków molowych substratów w pierwszym etapie po 6 h syntezy – próby OLGP/1-5.	82
Rys. 40 Wykres przedstawiający wydajność, a także stopień przereagowania OL oraz GP dla stosunku molowego OL : GP 1,0 : 1,4 po 6 h syntezy przy zastosowaniu trzech stężeń katalizatora.	84
Rys. 41 Chromatogram GC/MS produktu po drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/9/KB/3) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: kwas oleinowy (substrat), I – monooleinian glikolu propylenowego (MOLGP), IV – dioleinian glikolu propylenowego (DOLGP), II, III, V – estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego.	87
Rys. 42 Struktura estrów kwasu bursztynowego i glikolu propylenowego (estry KBGP).	88
Rys. 43 Struktury estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego.	90
Rys. 44 Chromatogram GC/MS produktu po trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/9/KB/2/EP) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: epoksydowany kwas oleinowy (EPOL), I – epoksydowany monooleinian glikolu propylenowego (EPMOLGP), IV-Ep – epoksydowany dioleinian glikolu propylenowego (EPDOLGP), II-Ep, III-Ep – epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego.	92
Rys. 45 Chromatogram GC/MS produktu po pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 2 (próbka OCGP/3/O) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: epoksydowany kwas octowy, glikol propylenowy (EPOL), I – monoocetan glikolu propylenowego (MOCGP), II – dioctan glikolu propylenowego (DOCGP).	94
Rys. 46 Wykres przedstawiający wydajność, a także stopień przereagowania kwasu octowego oraz glikolu propylenowego dla prób OCGP/1-3.	95
Rys. 47 Chromatogram GC/MS produktu po drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 2 (próbka OCGP/3/O/KB) z oznaczonymi wydzielonymi składnikami i ich postulowaną strukturą: kwas bursztynowy, I – KB+GP, II – KB+MOCGP, III – GP+KB+GP, GP+KB+MOCGP, V – MOCGP+KB+MOCGP, VI – KB+GP+KB, VII – GP+KB+GP+KB, VIII – MOCGP+KB+GP+KB, IX – GP+KB+GP+KB+GP, X – MOCGP+KB+GP+KB+GP, XI – MOCGP+KB+GP+KB+MOCGP.	97
Rys. 48 Struktura estru kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (GP+KB+MOCGP). ...	99
Rys. 49 Struktura chemiczna monooleinianu i dioleinianu glikolu propylenowego (kwas oleinowy w konfiguracji <i>cis</i>).	107
Rys. 50 Struktura chemiczna monoocetanu i dioctanu glikolu propylenowego.	107
Rys. 51 Struktura chemiczna epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego (kwas oleinowy w konfiguracji <i>cis</i>).	109
Rys. 52 Widma FTIR surowców (kwasu oleinowego i glikolu propylenowego) oraz produktu pierwszego etapu syntezy – próbka OLGP/10.	111
Rys. 53 Widma FTIR produktów trzeciego etapu syntezy – próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.	114
Rys. 54 Gęstość w temperaturze 20, 40 i 60°C bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.	117
Rys. 55 Lepkość kinematyczna w temperaturze 20, 40 i 60°C bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.	117
Rys. 56 Krzywe TG i DTG w powietrzu dla bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.	119
Rys. 57 Krzywe TG i DTG w azocie dla bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.	119
Rys. 58 Twardość kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr)...	121
Rys. 59 Gęstość kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).	121
Rys. 60 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).	123
Rys. 61 Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).	123
Rys. 62 Migracja plastyfikatora po 7 dniach z kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).	124
Rys. 63 Migracja plastyfikatora po 28 dniach z kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).	124

Rys. 64 Widmo FTIR plastyfikatora OLGP/11/KB/EP i OLGP/10/KB/4/EP (porównawczo).	129
Rys. 65 Biodegradacja plastyfikatora po drugim (OLGP/11/KB) i trzecim (OLGP/11/KB/EP) etapie syntezy oraz materiału odniesienia.	132
Rys. 66 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC dla próbek PVC/25-32 i PVC/25.P-32.P	134
Rys. 67 Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC dla próbek PVC/25-32 i PVC/25.P-32.P	135
Rys. 68 Migracja plastyfikatora z kompozytów PVC po 7 i 28 dniach – próbki PVC/25-32 i PVC/25.P-32.P	136
Rys. 69 Porównanie krzywych TG kompozytów PVC: (A) w azocie; (B) w powietrzu dla próbek PVC/25-32, PVC/25.P-32.P oraz porównawczo dla czystego PVC i nieplastyfikowanego kompozytu PVC (PVC/NP).	139
Rys. 70 Widmo FTIR czystego PVC i nieplastyfikowanego PVC z dodatkami (PVC/NP).	140
Rys. 71 Widmo FTIR nieplastyfikowanego PVC z dodatkami (PVC/NP), plastyfikatora handlowego DEHP i kompozytu PVC/25.P.	141
Rys. 72 Widmo FTIR nieplastyfikowanego PVC z dodatkami (PVC/NP), bioplastyfikatora OLGP/11/KB/EP i kompozytu PVC/25.	141
Rys. 73 Widma FTIR kompozytów PVC/25-32 z bioplastyfikatorem OLGP/11/KB/EP.	142
Rys. 74 Widma FTIR kompozytów PVC/25.P-32.P plastyfikatorem DEHP.	143
Rys. 75 Twardość kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.	153
Rys. 76 Gęstość kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.	153
Rys. 77 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.	154
Rys. 78 Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.	155
Rys. 79 Migracja plastyfikatora po 7 i 28 dniach z kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.	155
Rys. 80 Zmiana liczby epoksydowej w trakcie prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9.	162
Rys. 81 Zmiana liczby jodowej w trakcie prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9.	163
Rys. 82 Zmiana liczby kwasowej w trakcie prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9.	163
Rys. 83 Zmiana liczby hydroksylowej w trakcie prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9.	165
Rys. 84 Twardość kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.	166
Rys. 85 Gęstość kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.	166
Rys. 86 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.	167
Rys. 87 Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.	168
Rys. 88 Migracja plastyfikatora po 7 i 28 dniach z kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.	169
Rys. 89 Krzywe TG i DTG w azocie i powietrzu dla kompozytu PVC/64.	180
Rys. 90 Chromatogram GC/FID produktów: A – po pierwszym (OLGP/16), B – drugim (OLGP/16/KB) oraz C – trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie otrzymywania bioplastyfikatora w skali 6 kg.	183
Rys. 91 Chromatogram żelowy bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy.	184
Rys. 92 Chromatogramy żelowe surowców użytych do syntezy bioplastyfikatora: A – glikol propylenowy, B – kwas oleinowy, C – kwas bursztynowy oraz bioplastyfikatora: D – po pierwszym (OLGP/16), E – drugim (OLGP/16/KB) i F – trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy. Dla bioplastyfikatora wyszczególniono otrzymane piki oraz na każdym z chromatogramów zamieszczono krzywą wzorcową kalibracyjną.	185
Rys. 93 Widma FTIR bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy.	188
Rys. 94 Widmo ¹ H NMR bioplastyfikatora po drugim etapie syntezy – OLGP/16/KB.	190
Rys. 95 Widmo ¹ H NMR bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy – OLGP/16/KB/EP.	191
Rys. 96 Gęstość bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy w 20°C, 40°C i 60°C.	195
Rys. 97 Lepkość kinematyczna bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy w 20°C, 40°C i 60°C.	195
Rys. 98 Wygląd próbki bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP).	196
Rys. 99 Krzywe TG i DTG w azocie i powietrzu bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP).	197
Rys. 100 Biodegradacja bioplastyfikatora po trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy oraz materiału odniesienia.	199

TABELE:

Tab. 1 Zawartość kwasów tłuszczowych w wybranych olejach roślinnych [5,38,39].....	30
Tab. 2 Ilości reagentów oraz warunki stosowane w 1 etapie syntezy epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 1).....	71
Tab. 3 Ilości reagentów oraz warunki syntezy w 2 etapie syntezy epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 1).....	72
Tab. 4 Ilości reagentów oraz warunki syntezy w 3 etapie syntezy epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 1).....	73
Tab. 5 Ilości reagentów oraz warunki syntezy w 1 etapie syntezy estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 2).....	76
Tab. 6 Ilości reagentów oraz warunki syntezy w 2 etapie syntezy estrów kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego (bioplastyfikator wariant 2).....	77
Tab. 7 Ilość poszczególnych składników mieszanek dry-blend.....	77
Tab. 8 Zestawienie składu i warunków żelowania badanych kompozytów PVC.....	78
Tab. 9 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1 oznaczony metodą GC/FID – dobór stosunku molowego reagentów OL : GP.....	81
Tab. 10 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1 oznaczony metodą GC/FID – dobór ilości katalizatora dla stosunku molowego OL : GP 1,0 : 1,4 (OLGP/6-8) oraz weryfikacja optymalnych warunków w powiększonej skali (OLGP/9).....	84
Tab. 11 Skład chemiczny produktów estryfikacji drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1 oznaczony metodą GC/FID – wstępny dobór ilości kwasu bursztynowego wg stosunku molowego gr. -COOH : gr. -OH.....	87
Tab. 12 Liczba epoksydowa i kwasowa epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego.....	91
Tab. 13 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 2 oznaczony metodą GC/FID – dobór stosunku molowego reagentów OC : GP.....	94
Tab. 14 Skład chemiczny produktów estryfikacji drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 2 oznaczony metodą GC/FID – wstępny dobór ilości kwasu bursztynowego wg stosunku molowego gr. -COOH : gr. -OH.....	98
Tab. 15 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/1-9 oraz porównawczo PVC/DINP, PVC/DEHP i PVC/DEHT.....	100
Tab. 16 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/DINP, PVC/DEHP, PVC/DEHT oraz PVC/6-9.....	102
Tab. 17 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/10-18 oraz porównawczo PVC/DINP, PVC/DEHP i PVC/DEHT.....	103
Tab. 18 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/DINP, PVC/DEHP, PVC/DEHT oraz PVC/10-18.....	106
Tab. 19 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1, którego użyto w celu doboru ilości plastyfikatora w kompozytach PVC (próbki OLGP/10 oraz OLGP/10/KB/1-4) oznaczony metodą GC/FID.....	112
Tab. 20 Charakterystyka bioplastyfikatora wariant 1 po trzecim etapie syntezy (próbki OLGP/10/KB/1-4/EP).....	115
Tab. 21 Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej bioplastyfikatora wariant 1 po trzecim etapie syntezy, próbki OLGP/10/KB/1-4/EP.....	119
Tab. 22 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).....	120
Tab. 23 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem migracji – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/19-24 w wariantach A (40 phr), B (50 phr) i C (60 phr).....	126
Tab. 24 Skład chemiczny produktów pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora, którego użyto do badań nad doбором warunków przetwórstwa kompozytów PVC.....	128
Tab. 25 Właściwości chemiczne bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, którego użyto do badań nad doбором warunków przetwórstwa kompozytów PVC (próbka OLGP/11/KB/10/EP).....	130
Tab. 26 Wyniki badania podatności na biodegradację próbek OLGP/11/KB, OLGP/11/KB/EP oraz materiału odniesienia, obejmujące poboru tlenu (OU), biologicznego (BZT) i teoretycznego zapotrzebowania tlenu (TZT).....	131
Tab. 27 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/25-32 oraz PVC/25.P-32.P.....	133

Tab. 28 Porównanie wyników analizy TGA dla kompozytów PVC dla próbek PVC/25-32 oraz PVC/25.P-32.P oraz porównawczo dla czystego PVC i nieplastyfikowanego kompozytu PVC (PVC/NP) oraz ich temperatura zeszklenia (T_g).	138
Tab. 29 Parametry oznaczenia koloru kompozytów PVC/25-32 i PVC/25.P-32.P: L, a, b po 28 dniach badania migracji; L*, a*, b* przed badaniem migracji oraz zmiana koloru ΔE^* kompozytów PVC przed i po badaniu migracji.	143
Tab. 30 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/25-32 oraz PVC/25.P-32.P.	145
Tab. 31 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora – dobór ilości kwasu bursztynowego wg stosunku molowego gr. -COOH : gr. -OH (0,1-0,5 : 1,0) oraz ilości katalizatora (0,1-0,3% m/m).	148
Tab. 32 Skład chemiczny produktów estryfikacji drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora – dobór ilości kwasu bursztynowego wg stosunku molowego gr. -COOH : gr. -OH (0,7-1,1 : 1,0) oraz ilości katalizatora (0,1-0,3% m/m).	149
Tab. 33 Liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa i hydroksylowa produktów po trzecim etapie syntezy (epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego) w zależności od badanego wariantu – próbki OLGP/12/KB/1-18/EP.	151
Tab. 34 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/33-50.	152
Tab. 35 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/33-50.	157
Tab. 36 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora, który otrzymano w skali 3 kg w reaktorze o poj. 15 dm ³ i użyto do optymalizacji trzeciego etapu syntezy.	160
Tab. 37 Zastosowane ilości kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru w próbach OLGP/13/KB/EP/1-9.	161
Tab. 38 Liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa i hydroksylowa produktów po 4 h prowadzenia procesu epoksydacji w trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora – próbki OLGP/13/KB/EP/1-9/4h.	161
Tab. 39 Zestawienie oznaczonych właściwości kompozytów PVC dla próbek PVC/51-59.	165
Tab. 40 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/51-59.	170
Tab. 41 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora, który otrzymano w skali 3 kg (OLGP/14) i 6 kg (OLGP/15).	172
Tab. 42 Liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa i hydroksylowa, a także zawartość wody bioplastyfikatorów otrzymanych w skali 3 lub 6 kg po pierwszym, drugim i trzecim etapie syntezy.	173
Tab. 43 Skład chemiczny produktów estryfikacji pierwszego i drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora OLGP/16, który otrzymano w skali 6 kg.	175
Tab. 44 Liczba kwasowa, epoksydowa, jodowa i hydroksylowa, a także zawartość wody bioplastyfikatora otrzymanego w skali 6 kg po pierwszym, drugim i trzecim etapie syntezy.	175
Tab. 45 Twardość i gęstość kompozytów PVC/60-64.	177
Tab. 46 Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PVC/60-64.	177
Tab. 47 Migracja plastyfikatora po 7 i 28 dniach badania migracji z kompozytów PVC/60-64.	178
Tab. 48 Wygląd kompozytów PVC przed badaniem ubytku plastyfikatora – 0 dni oraz po 7 i 28 dniach badania dla próbek PVC/60-64.	179
Tab. 49 Dane TGA kompozytu PVC/64 oraz jego temperatura zeszklenia (T_g).	180
Tab. 50 Wartości M_p , M_n , M_w , oraz M_w/M_n poszczególnych pików z chromatogramów żelowych wraz wyznaczonym czasem retencji, udziałem % w całości preparatu i ich możliwą interpretacją.	186
Tab. 51 Główne piki i odpowiadające im grupy funkcyjne występujące w widmach FTIR bioplastyfikatora po pierwszym (OLGP/16), drugim (OLGP/16/KB) i trzecim (OLGP/16/KB/EP) etapie syntezy.	188
Tab. 52 Interpretacja widma ¹ H NMR bioplastyfikatora po drugim etapie syntezy – OLGP/16/KB.	190
Tab. 53 Interpretacja widma ¹ H NMR bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy – OLGP/16/KB/EP.	191
Tab. 54 Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy (OLGP/16/KB/EP).	197
Tab. 55 Wyniki badania podatności na biodegradację bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP oraz materiału odniesienia, gdzie przedstawiono wyniki poboru tlenu (OU), biologicznego (BZT) i teoretycznego zapotrzebowania tlenu (TZT) – tylko dla bioplastyfikatora OLGP/16/KB/EP.	198

DOROBEK NAUKOWY AUTORA

DOROBEK NAUKOWY Z ZAKRESU PRACY

PUBLIKACJE:

1. **Ledniowska K.**, Nosal-Kovalenko H., Janik W., Krasuska A., Stańczyk D., Sabura E., Bartoszewicz M., Rybak A.: Effective, Environmentally Friendly PVC Plasticizers based on Succinic Acid. *Polymers* (2022), 14(7), 1295 (DOI: 10.3390/polym14071295) (MEiN:100 pkt) (IF:4,3)
2. **Ledniowska K.**, Janik W., Nosal-Kovalenko H., Sabura E., Basiak E., Jaszkiwicz A., Rybak A.: Epoxidized esters of succinic acid, oleic acid and propylene glycol as an effective bioplasticizer for PVC: A study of processing conditions on the physico-chemical properties. *Journal of Applied Polymer Science* (2024), e55218 (DOI: 10.1002/app.55218) (MEiN:70 pkt) (IF:3,0)

ZGŁOSZENIA PATENTOWE:

1. P.449838 (2024) „Mieszanka na bazie poli(chlorku winylu)”.

WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE:

1. **Ledniowska K.**, Nosal-Kovalenko H., Krasuska A., Robaszkiewicz A., Warzała M., Stańczyk D.: Plastifikatory PVC na bazie surowców odnawialnych. II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Gdańsk 20-21.03.2021 (on-line)
2. **Ledniowska K.**, Nosal-Kovalenko H., Krasuska A., Robaszkiewicz A., Warzała M., Stańczyk D.: Bioplastyfikatory poli(chlorku winylu). 5th National Scientific Conference "e-Factory of Science", 10.04.2021 (on-line)
3. **Ledniowska K.**, Nosal-Kovalenko H., Rybak A.: Environmentally Friendly Succinic Acid based Plasticizers for PVC. ICMEN 2021 The 5th International Conference on Materials Engineering and Nanotechnology, Kuala Lumpur (Malezja) 04-05.12.2021 (on-line)
4. **Ledniowska K.**, Nosal-Kovalenko H., Krasuska A., Rybak A.: Bioplasticizers based on succinic acid for poly(vinyl chloride). The Silesian Meetings on Polymer Materials Polymat 2022, Zabrze 17.03.2022

5. **Ledniowska K.**, Warzała M., Nosal-Kovalenko H., Rybak A.: Estry kwasu bursztynowego jako przyjazne dla środowiska bioplastyfikatory poli(chlorku winylu). VIII Konferencja Naukowa Materiały Polimerowe Pomierania-Plast, Międzyzdroje 24-26.05.2023
6. **Ledniowska K.**, Nosal-Kovalenko H., Rybak A.: Effective bioplasticizer for PVC: innovative combination of succinic acid, oleic acid and propylene glycol. XVII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń 06-07.06.2024

DOROBEK NAUKOWY SPOZA ZAKRESU PRACY

PUBLIKACJE I MONOGRAFIE:

1. Janik W., **Ledniowska K.**, Nowotarski M., Kudła S., Knapczyk-Korczak J., Stachewicz U., Nowakowska-Bogdan E., Sabura E., Nosal-Kovalenko H., Turczyn R., Dudek G.: Chitosan-based films with alternative eco-friendly plasticizers: Preparation, physicochemical properties and stability. *Carbohydrate Polymers* (2022), tom 301, part A, 120277 (DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.120277) (MEiN:140 pkt) (IF:11,2)
2. Nosal-Kovalenko H., Krasuska A., Warzała M., Robaszkiewicz A., **Ledniowska K.**, Stańczyk D., Hordyjewicz-Baran Z., Bartoszewicz M., Semeniuk I., Zarębska M.: Synthesis and characterization of new bio-based nonmigrating poly(vinyl chloride) plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science* (2023), e53541 (DOI: 10.1002/app.53541) (MEiN:70 pkt) (IF:3,0)
3. Warzała M., **Ledniowska K.**, Kania J., Mijał W., Miska M., Zarębska M., Sabura E.: Technology of poly(phenylene sulfide) production. [w:] *Modern polymeric materials for environmental applications* Kraków, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2023, vol. 8, iss. 2 s.315-320, ISBN 978-83-966714-0-0 (MEiN:20 pkt)
4. **Ledniowska K.**, Warzała M., Nosal-Kovalenko H., Rybak A.: Estry kwasu bursztynowego jako przyjazne dla środowiska bioplastyfikatory poli(chlorku winylu). [w:] *Materiały polimerowe Pomierania-Plast 2023* Szczecin, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, 2023 (MEiN:20 pkt)

5. Janik W., Nowotarski M., **Ledniowska K.**, Shyntum D. Y., Krukiewicz K., Turczyn R., Sabura E., Furgoń S., Kudła S., Dudek G.: Modulation of physicochemical properties and antimicrobial activity of sodium alginate films through the use of chestnut extract and plasticizers. *Scientific Reports* (2023), 13(1) (DOI: 10.1038/s41598-023-38794-3) (MEiN:140 pkt) (IF:5,0)
6. Janik W., Nowotarski M., **Ledniowska K.**, Biernat N., Abdullah, Shyntum D. Y., Krukiewicz K., Turczyn R., Gołombek K., Dudek G.: Effect of time on the properties of bio-nanocomposite films based on chitosan with bio-based plasticizer reinforced with nanofiber cellulose. *International Journal of Molecular Sciences* (2023), 24(17), 13205 (DOI: 10.3390/ijms241713205) (MEiN:140 pkt) (IF:6,2)

PATENTY:

1. PL 238582 (2021) „Sposób otrzymywania niesymetrycznych estrów kwasów organicznych”
2. PL 238581 (2021) „Sposób otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych”
3. PL 242703 (2023) „Sposób regeneracji strumienia ścieków technologicznych z etapu oczyszczania poli(siarczku fenylenu) w procesie jego produkcji”
4. PL 243595 (2023) „Sposób wytwarzania modyfikowanego poli(siarczku fenylenu)”
5. PL 244528 (2023) „Sposób otrzymywania poli(siarczku fenylenu)” opublikowany też jako WO 2021/201707 A1 „A method for the preparation of poly(phenylene sulfide)”

ZGŁOSZENIA PATENTOWE:

1. P.441599 (2022) „Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie alginianu sodu”.
2. P.441600 (2022) „Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu”.
3. P.441601 (2022) „Mieszanka do wytworzenia aktywnej folii na bazie alginianu sodu”.
4. P.441602 (2022) „Mieszanka do wytworzenia aktywnej folii na bazie chitozanu”.

WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE:

1. **Ledniowska K.**, Miska M., Kania J.: Poli(siarczek fenylenu) - Innowacyjna technologia produkcji polimeru o unikatowych właściwościach. III Konferencja Naukowo-Techniczna „Innowacje w Przemśle Chemicznym”, Gliwice 29-30.10.2019
3. **Ledniowska K.**, Warzała M., Miska M., Kania J., Mijał W.: Poly(phenylene sulphide). Polymer with unique properties, innovative production technology. The Silesian Meetings on Polymer Materials Polymat 2022, Zabrze 17.03.2022
4. Warzała M., **Ledniowska K.**, Kania J., Mijał W., Miśka M., Zarębska M., Sabura E.: Technology of poly(phenylene sulfide) production. 8th International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Kraków 17-19.05.2023

INNE OSIĄGNIĘCIA:

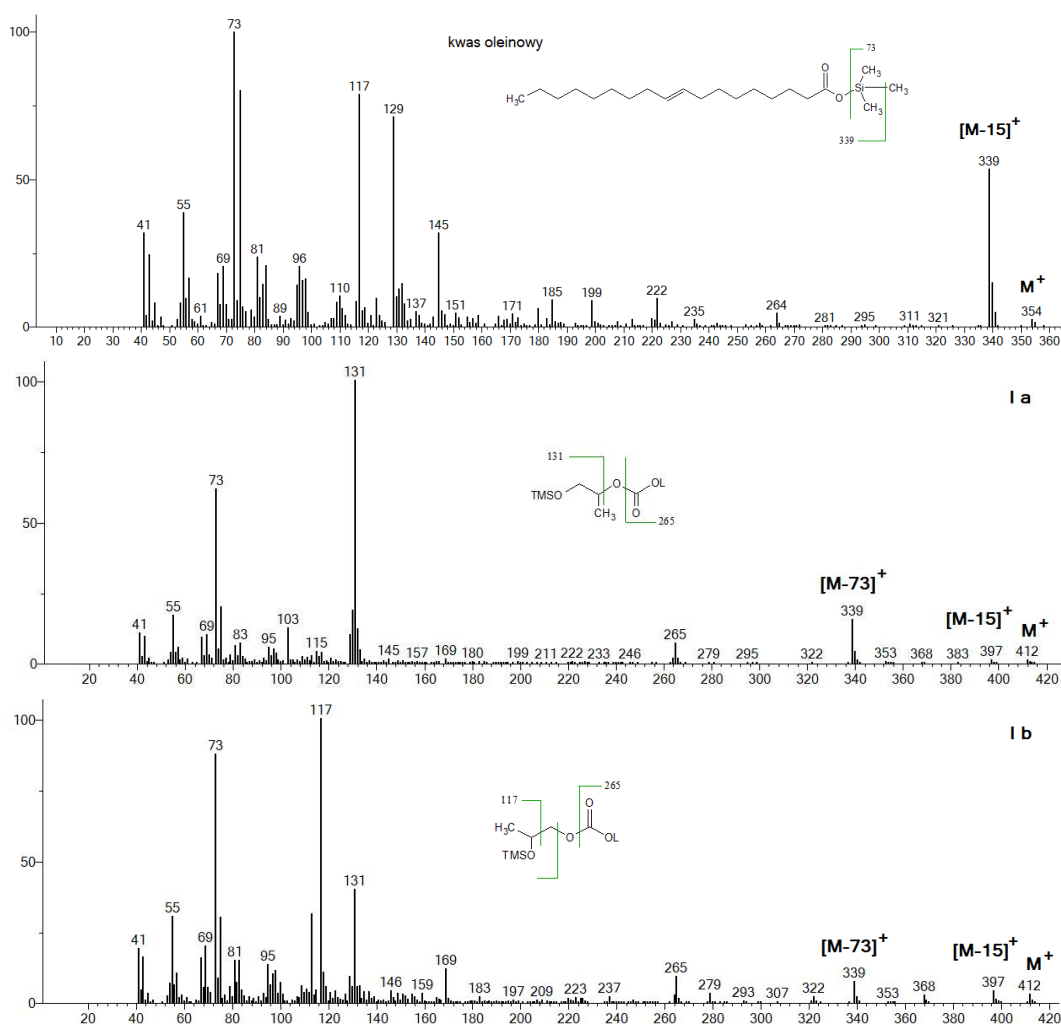
1. Przyznanie grantu przez JM Rektora Politechniki Śląskiej na dofinansowanie zadania badawczego realizowanego przez młodych naukowców w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej pn. „Sposób wytwarzania i modyfikacji blend polimerowych na bazie polimerów pochodzenia naturalnego” (projekt 04/040/BKM21/0168)
2. Grant rektorski w ramach programu projakościowego na granty za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP10, czasopismach Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Chitosan-based films with alternative eco-friendly plasticizers: Preparation, physicochemical properties and stability” w czasopiśmie Carbohydrate Polymers.
3. Grant rektorski w ramach programu projakościowego na granty za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP10, czasopismach Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Modulation of physicochemical properties and antimicrobial activity of sodium alginate films through the use of chestnut extract and plasticizers” w czasopiśmie Scientific Reports.

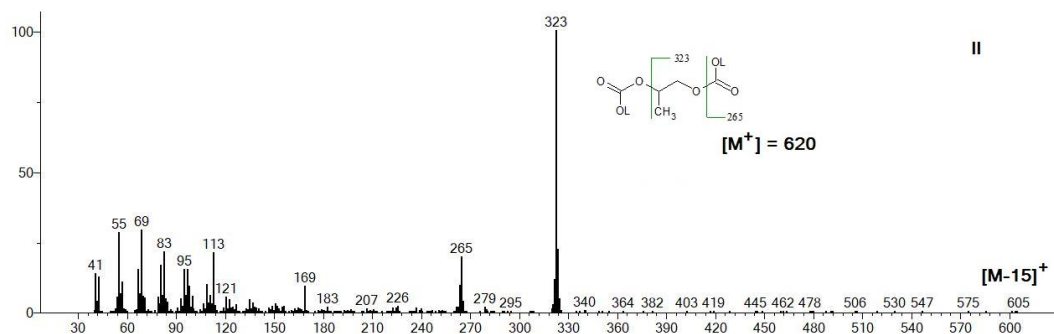
ZAŁĄCZNIK – ANALIZA WIDM GC/MS

Do jakościowej analizy składników występujących w mieszaninie poreakcyjnej po każdej syntezie bioplastyfikatora wariant 1 i 2 wykorzystano chromatografię gazową ze spektrometrią mas (GC/MS). W niniejszym załączniku zawarto analizę widm masowych odpowiadających pikom na poszczególnych chromatogramach zamieszczonych w pracy. Gdy istniała taka możliwość, to stosowano analizę porównawczą ze wzorcowymi widmami masowymi zamieszczonymi w bibliotece komputerowej NIST MS Search 2.0. Zaproponowaną strukturę i wzór ich fragmentacji pokazano w uproszczony sposób, pokazując kluczowe, najbardziej intensywne jony występujące w widmie masowym.

1. Estry kwasu oleinowego i glikolu propylenowego – produkty pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1

Na Rys. Z-1 przedstawiono widma masowe odpowiadające wybranym pikom na chromatogramie produktów pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1 po przeprowadzeniu ich w pochodne (Rys. 38).



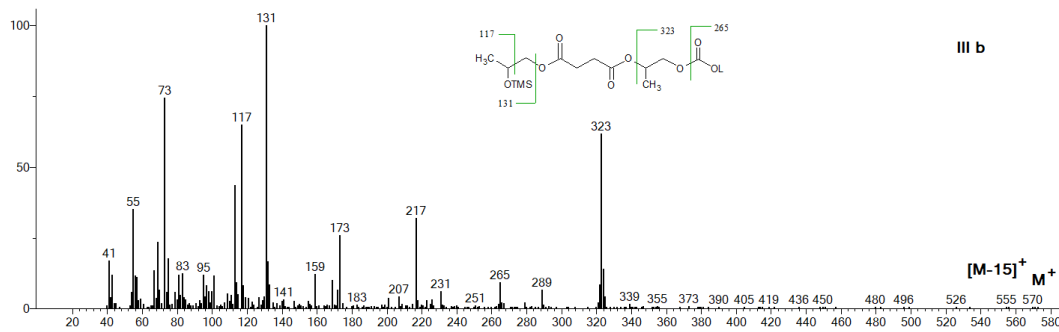
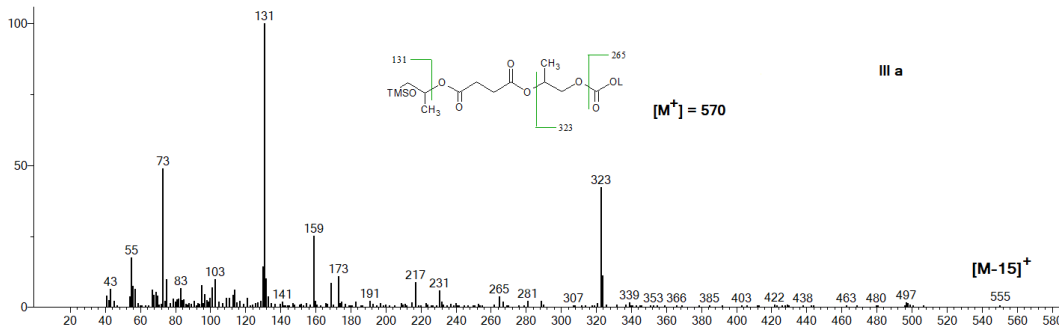
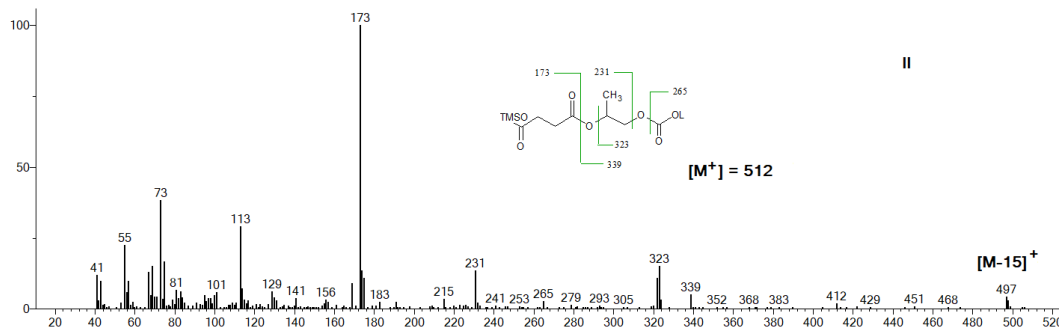
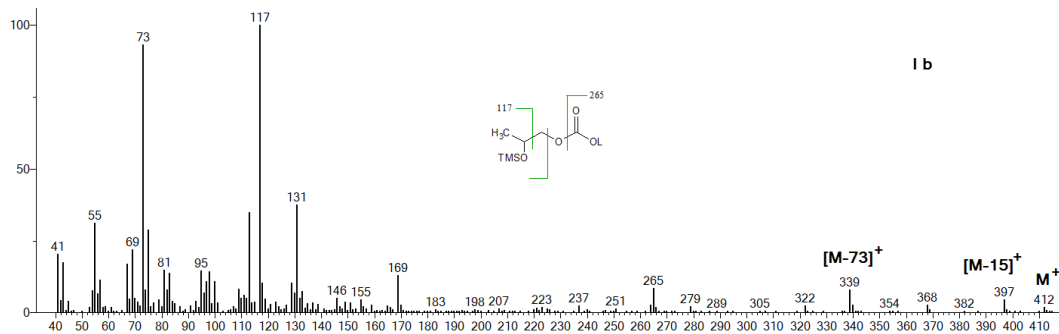
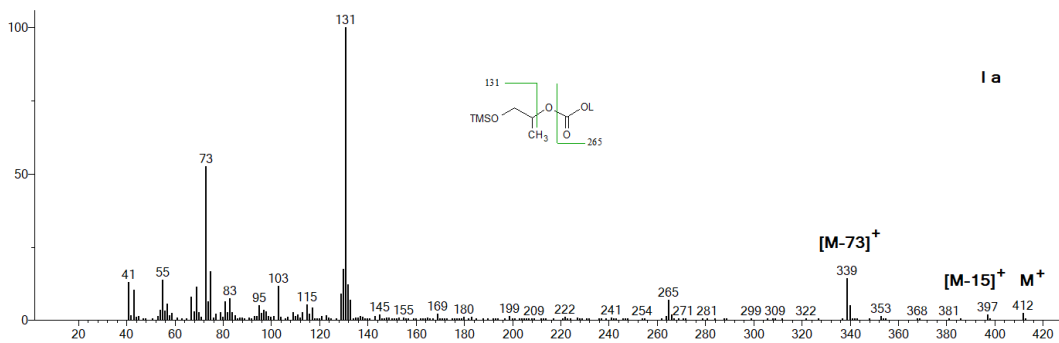


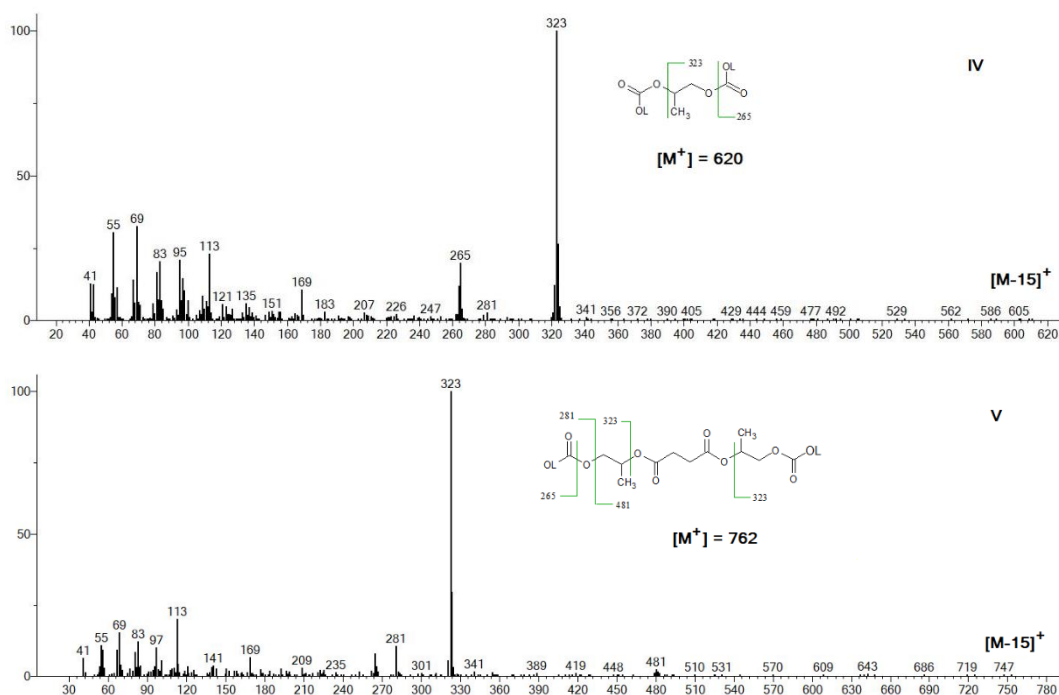
Rys. Z-1 Widma masowe poszczególnych produktów po pierwszym etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/3/6h) z kluczową fragmentacją.

Struktura kwasu oleinowego (OL) została potwierdzona dzięki wysokiemu stopniowi zgodności ze standardowym widmem kwasu oleinowego z bazy danych (pewność 98,9%). Jon molekularny stwierdzono tylko dla struktury II ($[M^+] = 620$), odpowiadającej dioleinianowi glikolu propylenowego (DOLGP). Jon $[M-15]^+$, związany z utratą jednego CH_3^+ z TMS lub CH_3^+ z cząsteczek glikolu propylenowego, występuje we wszystkich analizowanych próbkach. Intensywny jon fragmentacyjny $m/z = 73$, będący charakterystycznym jonem eliminacji fragmentu TMS^+ , jest obecny we wszystkich widmach masowych. Jon $[M-73]^+$ występuje jedynie dla struktur Ia i Ib. Jony fragmentacyjne $m/z = 117$ i $m/z = 131$, występujące z różną intensywnością, są diagnostyczne dla obecności pochodnej TMS monopodstawionego terminalnego glikolu propylenowego w końcowej części cząsteczki bioplastyfikatora w strukturach Ia ($m/z = 131$) oraz Ib ($m/z = 117$ i $m/z = 131$), które stanowią monooleinian glikolu propylenowego (MOLGP). Izomer Ia jest produktem estryfikacji glikolu propylenowego przez drugorzędową grupę $-OH$ (sygnał mniej intensywny), natomiast izomer Ib jest produktem estryfikacji glikolu propylenowego przez pierwszorzędową grupę $-OH$. Jony fragmentacyjne $m/z = 265$ (obecne we wszystkich widmach) i $m/z = 281$ są fragmentami wyeliminowanego terminalnego kwasu oleinowego. Jon diagnostyczny dla struktury kwasu oleinowego o $m/z = 323$, odnoszący się do terminalnej jednostki estru kwasu oleinowego i glikolu propylenowego, obserwowany jest w widmie masowym związku II.

2. Estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego – produkty drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1

Na Rys. Z-2 przedstawiono widma masowe odpowiadające wybranym pikom na chromatogramie produktów drugiego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1 po przeprowadzeniu ich w pochodne (Rys. 41).





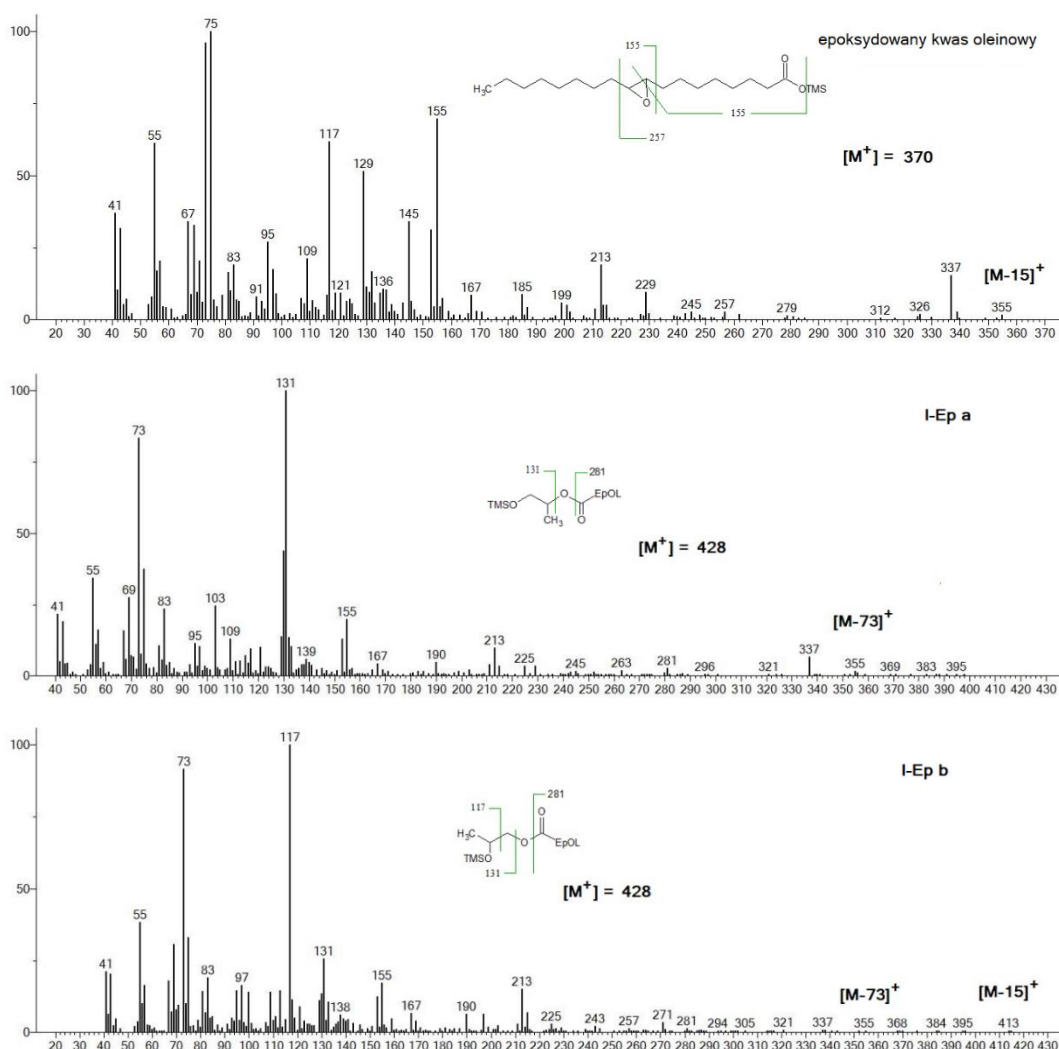
Rys. Z-2 Widma masowe poszczególnych produktów po drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/9/KB/3) z kluczową fragmentacją.

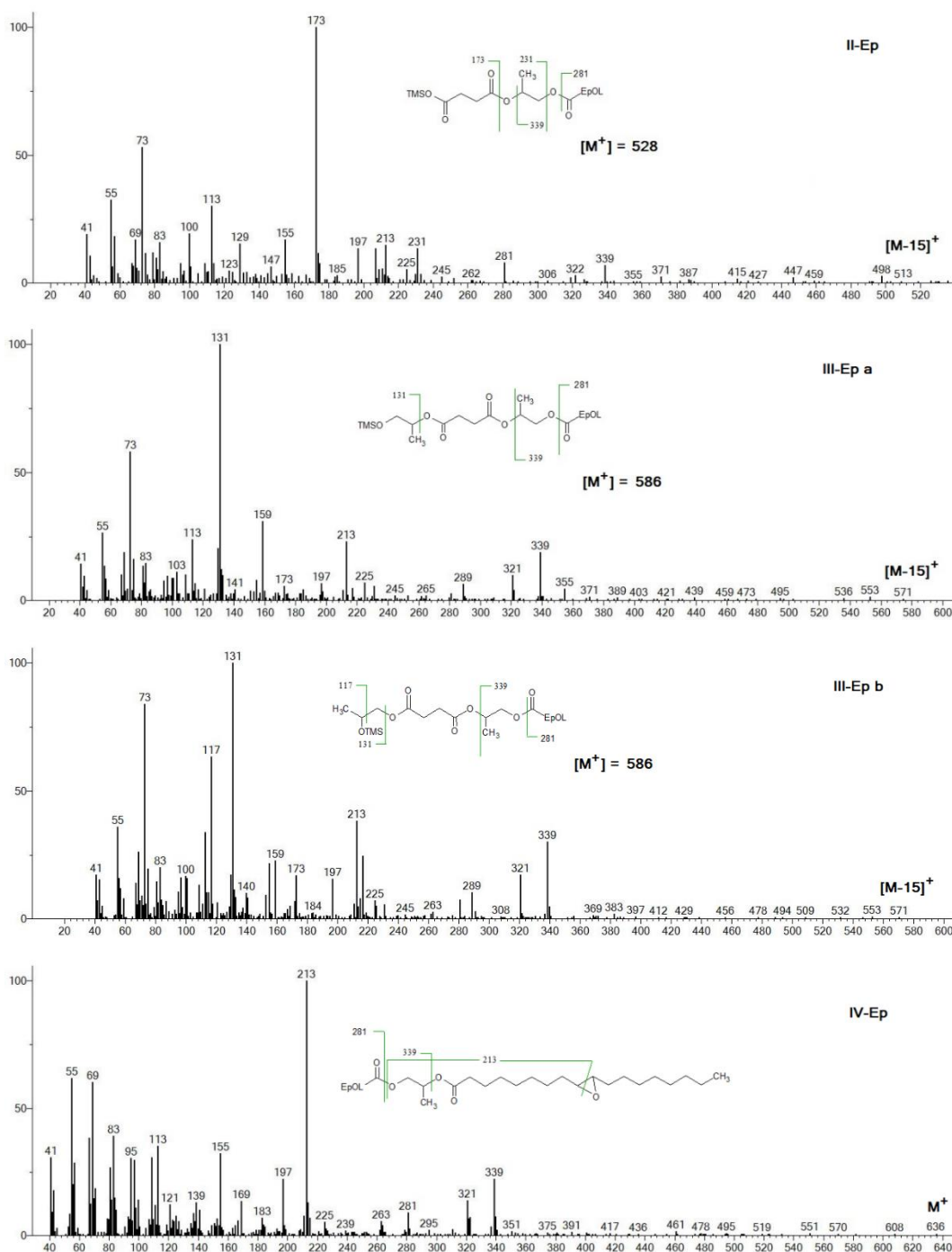
Tak jak w przypadku analizy widm masowych związków z pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1, tak i w przypadku analizy widm masowych produktów otrzymanych po drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 można zaobserwować jon $[M-15]^+$, związany z utratą jednego CH_3^+ z TMS lub CH_3^+ z cząsteczek glikolu propylenowego (we wszystkich widmach masowych). Warto zauważyć, że jon molekularny nie zawsze jest wykrywalny w proponowanych strukturach cząsteczek. Intensywny jon fragmentacyjny $m/z = 73$ jest jonem diagnostycznym dla eliminacji całego fragmentu TMS^+ i jest obecny w kwasie oleinowym oraz w strukturach Ia i Ib (MOLGP), II (KB+MOLGP), IIIa i IIIb (GP+KB+MOLGP). Natomiast jon $m/z = 73$ nie jest wykrywany w widmach masowych związków bez wolnej grupy $-OH$ w strukturze, takich jak IV (DOLGP) i V (MOLGP+KB+MOLGP). Z kolei jon $[M-73]^+$ nie pojawia się we wszystkich widmach, zwłaszcza dla związków o większej masie cząsteczkowej. Tak jak w przypadku produktu po pierwszym etapie syntezy, tak i w przypadku produktu po drugim etapie syntezy jony fragmentacyjne $m/z = 117$ i $m/z = 131$, o różnej intensywności, są diagnostyczne dla obecności pochodnej TMS monopodstawionego terminalnego glikolu propylenowego w końcowej części cząsteczki plastyfikatora w strukturach Ia ($m/z = 131$), Ib i IIIb ($m/z = 117$ i $m/z = 131$). Izomery Ia i IIIa są produktami estryfikacji glikolu propylenowego przez drugorzędową grupę $-OH$ (sygnał mniej intensywny), natomiast izomery Ib i IIIb są produktami estryfikacji glikolu propylenowego przez pierwszorzędową grupę $-OH$. Jon

fragmentacyjny $m/z = 173$ jest jonom diagnostycznym, który wskazuje na obecność pochodnej TMS terminalnego kwasu bursztynowego w strukturze cząsteczki bioplastyfikatora związku II. Jony fragmentacyjne $m/z = 265$ (obecne we wszystkich widmach) i $m/z = 281$ są fragmentami wyeliminowanego terminalnego kwasu oleinowego. Drugi jon diagnostyczny struktury kwasu oleinowego o $m/z = 323$, odnoszący się do terminalnej jednostki estru kwasu oleinowego glikolu propylenowego, obserwowany jest w widmach masowych związków II - V.

3. Epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego – produkty trzeciego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1

Na Rys. Z-3 przedstawiono widma masowe odpowiadające wybranym pikom na chromatogramie produktów trzeciego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 1 po przeprowadzeniu ich w pochodne (Rys. 44).





Rys. Z-3 Widma masowe poszczególnych produktów po trzecim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 1 (próbka OLGP/9/KB/2/EP) z kluczową fragmentacją.

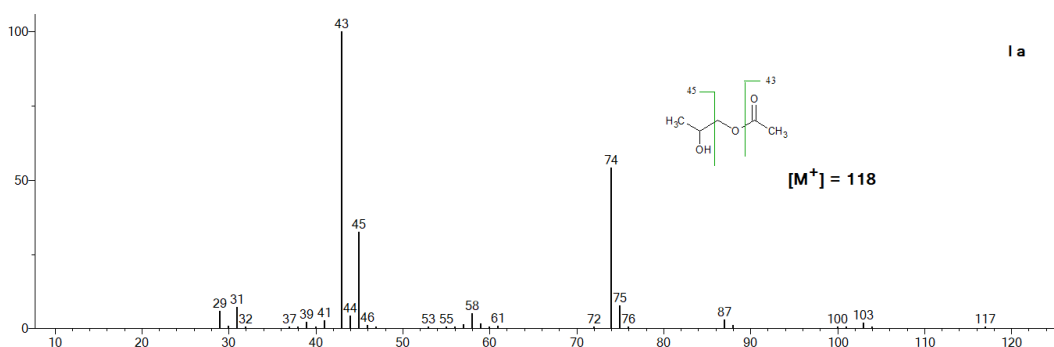
Jon molekularny epoksydowanego kwasu oleinowego (EPOL) ($m/z = 370$) nie jest wykrywalny, ale wyraźny jest jon o $m/z = 355 [M-15]^+$, co jest zgodne z oczekiwaniami dla pochodnej TMS, która utraciła jon CH_3^+ . Najbardziej użytecznym jonom diagnostycznym dla epoksydowanego kwasu oleinowego jest jon o $m/z = 155$, powstający z końcowej części cząsteczki po rozszczepieniu wiązania C-C sąsiadującego z pierścieniem oksiranowym, czyli pomiędzy węglami 8 i 9 łańcucha kwasu oleinowego. Odpowiedni jon powstał

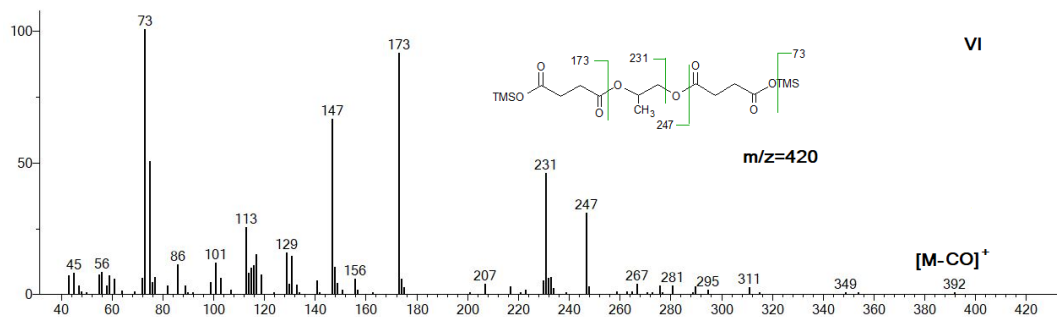
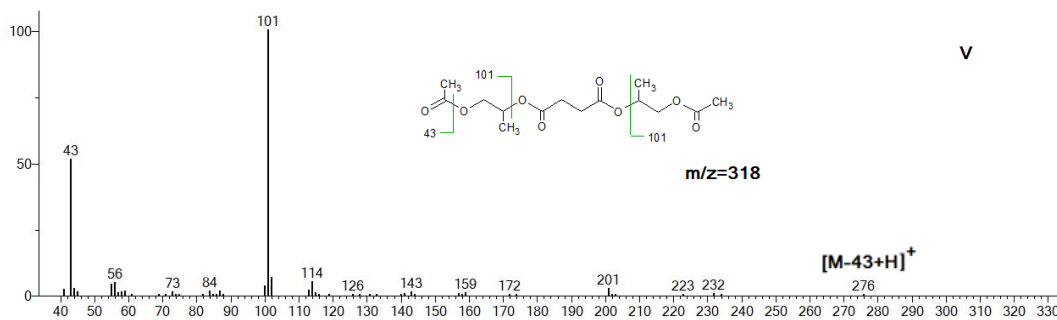
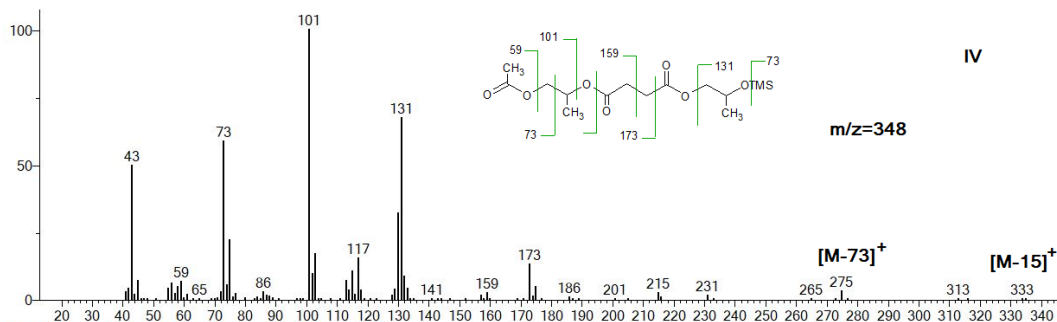
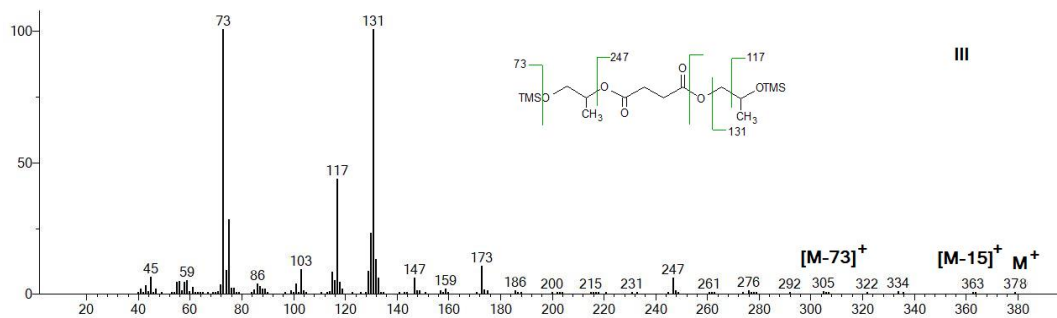
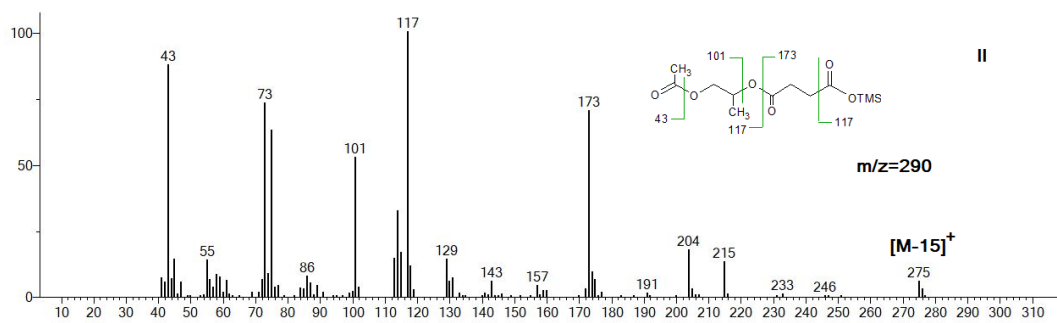
z rozszczępienia wiązania pomiędzy węglami 10 i 11 pojawia się przy $m/z = 257$. Jon o $m/z = 155$ może być również produktem otwarcia pierścienia oksiranowego.

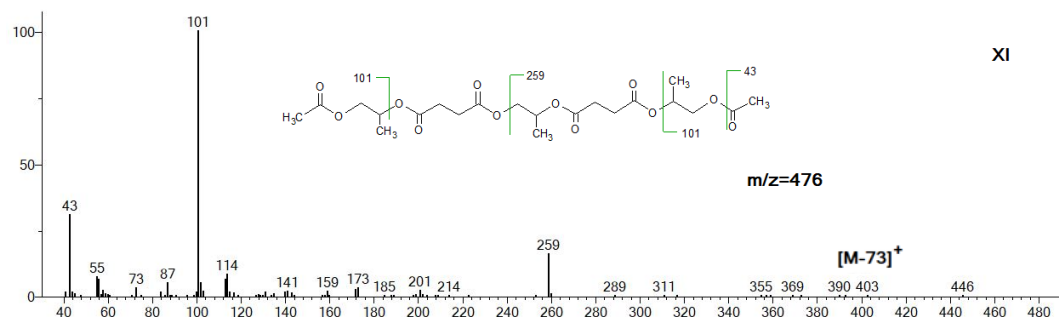
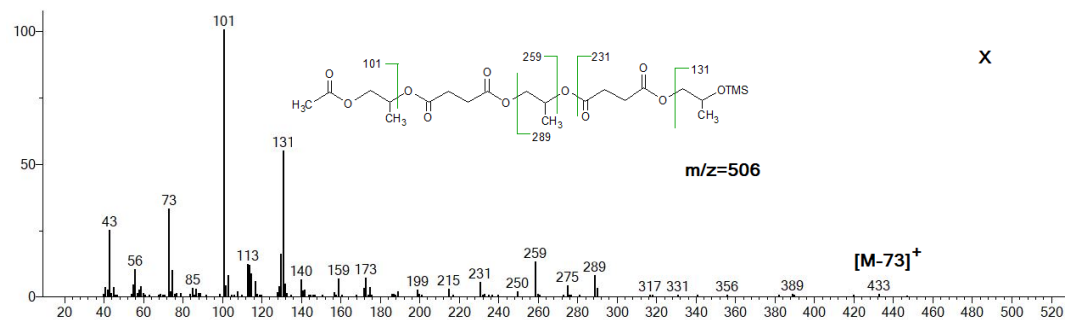
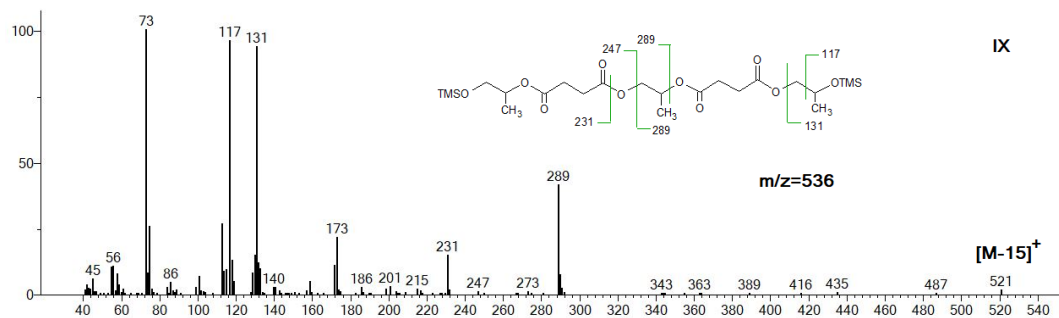
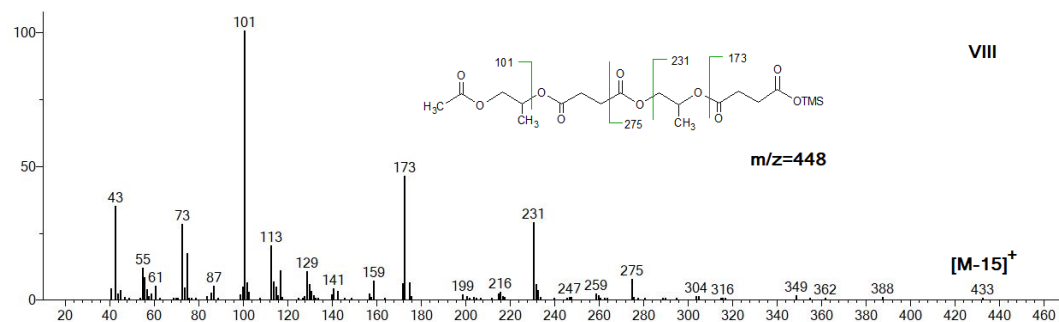
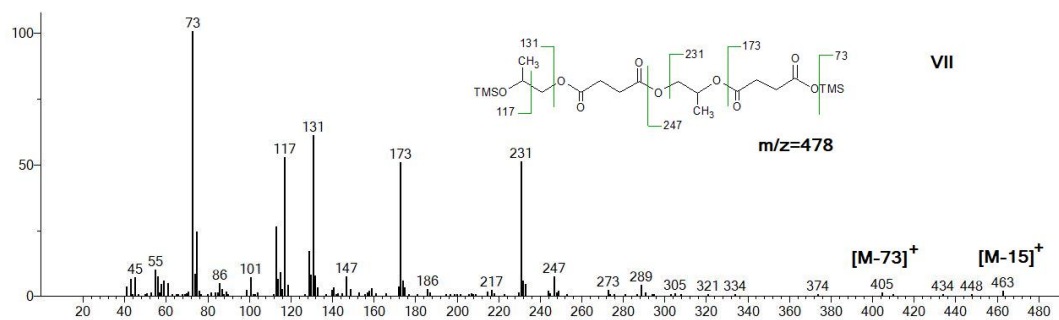
Identyfikacja widm masowych bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy jest oparta na mniejszej ilości jonów fragmentacyjnych, ponieważ jony molekularne (m/z 428, 528 i 586) nie są obecne w widmach. Jednakże piki zawierają charakterystyczne jony fragmentacyjne występujące w zidentyfikowanych związkach I - III w widmach masowych bioplastyfikatora po drugim etapie syntezy, zwłaszcza jony $[M-15]^+$ powstające po eliminacji fragmentu CH_3^+ oraz jon o $m/z = 131$, który jest przypisany pochodnej TMS terminalnego glikolu propylenowego. Dodatkowo obecne są fragmenty charakterystyczne dla epoksydowanego kwasu oleinowego ($m/z = 155$ - rozszczępienie wiązania C-C pomiędzy węglami 8 i 9 sąsiadującymi z pierścieniem oksiranowym w końcowym fragmencie kwasu oleinowego oraz $m/z = 213$ - otwarcie pierścienia oksiranowego). W składnikach bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy wszystkie jony fragmentacyjne zawierające grupę epoksydowanego kwasu oleinowego mają masę cząsteczkową wyższą o 16 u w porównaniu do analogicznych fragmentów w analizowanych widmach masowych bioplastyfikatora po drugim etapie syntezy. Występują tu na przykład $m/z = 281$ obserwowane w widmie po trzecim etapie i $m/z = 265$ po drugim etapie, lub $m/z = 339$ po trzecim etapie i $m/z = 323$ po drugim etapie. Ta powtarzająca się różnica w masie wskazuje na obecność dodatkowego atomu tlenu w strukturach bioplastyfikatora po trzecim etapie syntezy, co potwierdza udane utlenienie nienasyconego wiązania i powstanie grupy epoksydowej w zidentyfikowanych składnikach.

4. Estry kwasu octowego i glikolu propylenowego – produkty pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 2

Na Rys. Z-4 przedstawiono widma masowe odpowiadające wybranym pikom na chromatogramie produktów pierwszego etapu syntezy bioplastyfikatora wariant 2 po przeprowadzeniu ich w pochodne (Rys. 45).







Rys. Z-5 Widma masowe poszczególnych produktów po drugim etapie syntezy bioplastyfikatora wariant 2 (próbka OCGP/3/O/KB) z kluczową fragmentacją.

Na podstawie analizy widm masowych związków przedstawionych na rysunkach, można zauważyć pewne charakterystyczne jony fragmentacyjne, które są kluczowe dla identyfikacji strukturalnej tych związków. Jon fragmentacyjny o $m/z = 43$ jest charakterystyczny dla eliminacji grupy acetylowej, a jon fragmentacyjny $m/z = 101$ jest wynikiem odszczepienia grupy acetylowej wraz z fragmentem cząsteczki glikolu propylenowego, które tworzą razem stabilny fragment. Jony te są obecne na widmach masowych związku II – (KB+MOCGP), IV – (MOCGP+KB+GP), V – (MOCGP+KB+MOCGP), VIII – (MOCGP+KB+GP+KB), X – (MOCGP+KB+GP+KB+GP), XI – (MOCGP+KB+GP+KB+MOCGP). Z kolei jon fragmentacyjny o $m/z = 73$ jest charakterystyczny dla eliminacji całego fragmentu TMS⁺, a jony fragmentacyjne $m/z = 117$ i $m/z = 131$, są diagnostyczne dla obecności pochodnej TMS monopodstawionego terminalnego glikolu propylenowego. Jony te są obecne w różnych intensywnościach na widmach masowych związku I – (KB+GP), II, III – (GP+KB+GP), IV, VI – (KB+GP+KB), VII – (GP+KB+GP+KB), VIII, IX – (GP+KB+GP+KB+GP), X. Jon fragmentacyjny $m/z = 173$ jest jodem diagnostycznym, który wskazuje na obecność pochodnej TMS terminalnego kwasu bursztynowego w strukturze cząsteczki bioplastyfikatora związku I, II, VI, VII, VIII. Na widmach masowych związku I, II, III, IV, VII, VIII, IX widoczny jest jon $[M-15]^+$, związany z utratą jednego CH₃⁺ z TMS lub CH₃⁺ z cząsteczek glikolu propylenowego. Na widmie masowym związku V widoczny jest jon $[M-43+H]^+$, który odnosi się do utraty grupy acetylowej (C₂H₃O), która ma masę 43 u i przyłączeniu protonu. Z kolei na widmie masowym związku VI widoczny jest jon $[M-CO]^+$, który odnosi się do utraty cząsteczki tlenku węgla (CO), co jest charakterystyczne dla związków zawierających grupy karbonylowe (C=O). Jon molekularny nie zawsze jest wykrywalny, co może wynikać z intensywnej fragmentacji i zaobserwowano go tylko na widmie masowym związku III ($[M^+] = 378$). Jony $m/z = 231$, $m/z = 247$ oraz $m/z = 289$ stanowią fragment cząsteczki pochodzący od kwasu bursztynowego i glikolu propylenowego, a jon $m/z = 259$ stanowi fragment cząsteczki pochodzący od kwasu bursztynowego, glikolu propylenowego i kwasu octowego. Tak jak dla wcześniej zdefiniowanych związków z glikolem propylenowym, tak i w przypadku związków bioplastyfikatora wariant 2 po drugim etapie syntezy istnieją ich izomery w zależności od sposobu przyłączenia glikolu propylenowego.