

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII POLIMERÓW

mgr inż. Patryk Dziendzioł
Nauki chemiczne

PRACA DOKTORSKA

Nowe ekologiczne plastyfikatory
poli(chlorku winylu) na bazie
dimeryzowanych kwasów tłuszczowych

Promotor: dr hab. inż. Katarzyna Jaszczyńska, prof. PŚ

Opiekun przemysłowy: dr Ewa Pankalla

Opiekun pomocniczy: dr inż. Sylwia Waśkiewicz

GLIWICE, 2025 r.

Praca finansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu
„Doktorat wdrożeniowy” na podstawie umowy RJO/SDW/005-06

Pragnę serdecznie podziękować mojej Opiekunce, dr inż. Sylwii Waśkiewicz oraz mojej Promotorce, dr hab. inż. Katarzynie Jaszczy prof. PŚ za cenne wskazówki, pomoc, inspirację w realizacji prac badawczych i naukowych, a także za ogromną cierpliwość i merytoryczne uwagi podczas przygotowywania rozprawy doktorskiej.

Wyrazy wdzięczności kieruję również do mojej Opiekunki ze strony przedsiębiorstwa, dr Ewie Pankalli za umożliwienie mi udziału w V edycji programu „Doktorat wdrożeniowy”, moim Koleżankom z Centrum Badawczo-Rozwojowego za wsparcie i pomoc w realizacji badań oraz przedstawicielom Jednostki Biznesowej Oxoplast Grupy Azoty Kędzierzyn S.A. za przekazanie cennej wiedzy dotyczącej produkcji plastifikatorów i procesów przetwórstwa PVC.

Streszczenie w języku polskim

Praca doktorska pt. „*Nowe ekologiczne plastyfikatory poli(chloru winylu) na bazie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych*” składa się z części jawnej oraz części tajnej, która na wniosek Zarządu partnera przemysłowego – Grupy Azoty Kędzierzyn S.A. została objęta klauzulą poufności na okres 20 lat.

Część jawna, obejmuje przegląd literatury dotyczący procesu plastyfikacji poli(chloru winylu) (PVC) i najważniejszych aspektów z tym związanych oraz procesu wytwarzania plastyfikowanego PVC z dry-blend i past wraz z ich zastosowaniem. Zawiera również podział plastyfikatorów z omówieniem tych, których produkcja odbywa się w skali wielkotonażowej oraz propozycję ich syntezy z surowców odnawialnych, a także charakterystykę i wykorzystanie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych w technologii chemicznej.

W części eksperymentalnej pracy otrzymano nowe oligoestry na bazie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych i wzorcowe oligoestry stanowiące układy odniesienia oraz przeprowadzono ich charakterystykę. Za pomocą metody wylewania folii z roztworu w tetrahydrofuranie wstępnie oszacowano możliwość wykorzystania otrzymanych oligoestrów do plastyfikacji PVC. Następnie z wybranymi oligoestrami otrzymano dry-blendy PVC, z których wytłoczono plastyfikowane materiały do badań aplikacyjnych. Dla takich materiałów oznaczono właściwości termiczne i mechaniczne, oraz przeprowadzono badania migracji i odporności na rozpuszczalniki. W celu poprawy kompatybilności pomiędzy polimerem, a plastyfikatorem, wykonano badania, w których jako plastyfikatory wykorzystano mieszanki nowo syntezowanych oligoestrów z monomerycznym plastyfikatorem tereftalanem bis(2-etyloheksylu) (DEHT), produkowanym w Grupie Azoty Kędzierzyn.

W części objętej klauzulą poufności opracowano metodę otrzymywania past PVC z udziałem nowo syntezowanych oligoestrów oraz ich mieszanek z plastyfikatorami produkowanymi w Spółce. Zaproponowano również schemat technologiczny instalacji przemysłowej i instrukcję przeprowadzenia syntezy nowego plastyfikatora polimerycznego. W oparciu o pozyskane od producentów ceny surowców (wg stanu na II kwartał 2025 r.), przeprowadzono analizę ekonomiki procesu, umożliwiającą oszacowanie możliwości jego wdrożenia w skali przemysłowej w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

Streszczenie w języku angielskim

The doctoral dissertation entitled “*Novel Eco-Friendly Plasticizers for Poly(vinyl chloride) Based on Dimerized Fatty Acids*” consists of a public part and a confidential part, the latter of which, at the request of the Management Board of the industrial partner – Grupa Azoty Kędzierzyn S.A. – has been placed under a confidentiality clause for a period of 20 years.

The public part comprises a literature review on the process of poly(vinyl chloride) (PVC) plasticization and its most relevant aspects, as well as the manufacturing of plasticized PVC from dry blends and plastisols, together with their applications. It also includes a classification of plasticizers, with a discussion of those produced on a large industrial scale, proposals for their synthesis from renewable raw materials, and the characteristics and uses of dimerized fatty acids in chemical technology.

In the experimental part of the dissertation, novel oligoesters based on dimerized fatty acids, along with reference oligoesters serving as control systems, were obtained and characterized. The potential applicability of the synthesized oligoesters as PVC plasticizers was preliminarily assessed using a film casting method from tetrahydrofuran solution. Subsequently, PVC dry blends containing selected oligoesters were prepared and processed into plasticized materials for application-oriented studies. For these materials, thermal and mechanical properties were determined, alongside migration and solvent resistance tests. To enhance compatibility between the polymer and the plasticizer, additional studies were conducted employing mixtures of the newly synthesized oligoesters with a monomeric plasticizer, bis(2-ethylhexyl) terephthalate (DEHT), manufactured by Grupa Azoty Kędzierzyn.

The confidential part of the dissertation presents a method for producing PVC plastisols incorporating the newly synthesized oligoesters and their mixtures with plasticizers currently manufactured by the company. Furthermore, a process flow diagram for an industrial installation and a protocol for synthesizing the novel polymeric plasticizer were proposed. Based on raw material prices obtained from suppliers (as of the second quarter of 2025), an economic analysis of the process was performed, enabling an assessment of its feasibility for industrial implementation at Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

SPIS TREŚCI

Wykaz zastosowanych skrótów:	7
1. Wstęp	10
2. Przegląd literatury	14
2.1. Plastyfikatory.....	14
2.1.1. Proces plastyfikacji.....	14
2.1.1.1. Teorie plastyfikacji.....	15
2.1.1.2. Kompatybilność układu PVC-plastyfikator	17
2.1.1.3. Cechy dobrego plastyfikatora do PVC.....	19
2.1.2. Podział plastyfikatorów	21
2.1.2.1. Ze względu na masę cząsteczkową.....	22
2.1.2.3. Ze względu na budowę chemiczną	26
a) Ftalany.....	26
b) Tereftalany.....	27
c) Benzoesany.....	28
d) Trimelitany	29
e) Diestry alifatyczne.....	30
2.1.2.4. Ze względu na pochodzenie surowców	31
a) Bursztyniany.....	32
b) Cytryniany.....	33
c) Epoksydowane oleje roślinne.....	33
2.2. Dimeryzowane kwasy tłuszczowe.....	35
2.2.1. Światowa produkcja i otrzymywanie.....	35
2.2.2. Zastosowanie	39
a) Poliamidy	39
b) Poliestry i estry.....	39
c) Poliuretany	41
2.3. Poli(chlorek winylu).....	41
2.3.1. Dry-blendy PVC	42
2.3.2. Pasty PVC.....	43
3. Cel i zakres pracy	46
4. Część eksperymentalna	49
4.1. Odczynniki	49
4.2. Metody badawcze.....	50
4.2.1. Magnetyczny rezonans jądrowy	50

4.2.2.	Chromatografia wykluczania (SEC).....	50
4.2.3.	Analiza jakościowa DFA	50
4.2.4.	Oznaczenie liczby kwasowej.....	51
4.2.5.	Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC).....	51
4.2.6.	Termograwimetria (TGA).....	51
4.2.7.	Pomiar lepkości dynamicznej i gęstości plastyfikatora	51
4.2.8.	Właściwości mechaniczne	52
4.2.9.	Twardość.....	52
4.2.10.	Mikroskopia optyczna (cyfrowa)	52
4.2.11.	Migracja plastyfikatora do LDPE.....	52
4.2.12.	Ekstrakcja plastyfikatora w wybranych rozpuszczalnikach	53
4.3.	Analiza statystyczna	53
4.4.	Syntezy plastyfikatorów	53
A)	Reakcja DFA i 2-EH	54
B)	Reakcja DFA, wybranego glikolu oraz 2-EH	55
C)	Reakcja DFA, ADA, TEG oraz 2-EH w kolbie 500 ml	56
D)	Reakcja DFA i 2-EH z innymi kwasami dikarboksylowymi i glikolami.....	59
E)	Reakcja DFA, ADA, TEG oraz 2-EH w reaktorze 2,0 dm ³	62
4.5.	Przygotowanie folii PVC z plastyfikatorem metodą wylewania – test kompatybilności	64
4.6.	Przygotowanie tworzyw PVC metodą wytłaczania dry-blend	64
5.	Wyniki i dyskusja	66
5.1.	Syntezy plastyfikatorów	66
5.2.	Folie PVC z plastyfikatorem otrzymywane metodą wylewania z roztworu THF	79
5.3.	Dry-blendy PVC.....	81
a)	Właściwości termiczne.....	83
b)	Właściwości mechaniczne.....	86
c)	Migracja	89
5.4.	Dry-blendy PVC z udziałem DEHT i syntezowanych oligoestrów	94
a)	Właściwości termiczne.....	97
b)	Właściwości mechaniczne.....	99
c)	Migracja i odporność na działanie wybranych rozpuszczalników	103
d)	Właściwości mechaniczne po migracji – badania starzeniowe	107
6.	Podsumowanie – część jawna	111
7.	Bibliografia.....	114
	Dorobek naukowy.....	126

Wykaz zastosowanych skrótów:

2-EH – (ang. *2-ethylhexanol*) – 2-etyloheksanol

ADA – (ang. *adipic acid*) – kwas adypinowy

ATBC – (ang. *acetyltributylcitrate*) – cytrynian acetylotributyłu

BBP – (ang. *benzyl butyl phthalate*) – ftalan benzylo-butylo-

BHT – (ang. *butylated hydroxytoluene*) - butylowany hydroksytoluen

CAGR – (ang. *compound annual growth rate*) – skumulowany roczny wskaźnik wzrostu

Đ – (ang. *dispersibility index*) – wskaźnik dyspersyjności

DBP – (ang. *dibutyl phthalate*) – ftalan dibutyłu

DBT – (ang. *dibutyl terephthalate*) – tereftalan dibutyłu

DEG – (ang. *diethylene glycol*) – glikol dietylenowy

DEGDB – (ang. *diethylene glycol dibenzoate*) - dibenzoetan glikolu dietylenowego

DEHP – (ang. *di(2-ethylhexyl) phthalate*) – ftalan di(2-etyloheksylu)

DEHS – (ang. *di(2-ethylhexyl) succinate*) – bursztynian di(2-etyloheksylu)

DEHT – (ang. *di(2-ethylhexyl) terephthalate*) – tereftalan di(2-etyloheksylu)

DFA – (ang. *dimeric fatty acids*) – dimeryzowane kwasy tłuszczowe – Pripol® 1009, oznaczony symbolem P1009; pozostałe Pripole oznaczono symbolami P1006, P1010 lub P1027

DIBP – (ang. *diisobutyl phthalate*) – ftalan diizobutyłu

DIDP – (ang. *diisodecyl phthalate*) – ftalan diizodecyłu

DINP – (ang. *diisononyl phthalate*) – ftalan diizononyłu

DOA lub DEHA – (ang. *dioctyl adipate*) – adypinian dioktylu; adypinian di(2-etyloheksylu)

DPGDB – (ang. *dipropylene glycol dibenzoate*) – dibenzoetan glikolu dipropylenowego

DSC – (ang. *differential scanning calorimetry*) – skaningowa kalorymetria różnicowa

ECHA – (ang. *European Chemicals Agency*) – Europejska Agencja Chemikaliów

EG – (ang. *ethylene glycol*) – glikol etylenowy

ESBO – (ang. *epoxidized soybean oil*) – epoksydowany olej sojowy

HPLC – (ang. *high performance liquid chromatography*) – wysokosprawna chromatografia cieczowa

IUPAC – (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej

LK – liczba kwasowa

$\bar{M}_n$ – (ang. *number average molecular weight*) – liczbowo średnia masa cząsteczkowa

$\bar{M}_w$ – (ang. *weight average molecular weight*) – wagowo średnia masa cząsteczkowa

MPD – (ang. *3-methyl-1,5-pentanediol*) – 3-metylo-1,5-pentanodiol

NMR – (ang. *nuclear magnetic resonance*) – magnetyczny rezonans jądrowy

NPG – (ang. *neopentyl glycol*) – glikol neopentylowy

PA – (ang. *polyamide*) – poliamid

PG – (ang. *propylene glycol*) – glikol propylenowy

phr – (ang. *parts per hundred resin*) – części na 100 części żywicy

PU – (ang. *polyurethane*) – poliuretan

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

PVC-P – (ang. *poly(vinyl chloride) with plasticizer*) – poli(chlorek winylu) plastyfikowany (miękki)

PVC-U – (ang. *poly(vinyl chloride) unplasticized*) – poli(chlorek winylu) nieplastyfikowany (twardy)

SA – (ang. *sebacic acid*) – kwas sebacynowy

SAD – (ang. *succinic acid*) – kwas bursztynowy

SEC – (ang. *size exclusion chromatography*) – chromatografia wykluczania

T_d – (ang. *decomposition temperature*) – temperatura rozkładu

TEG – (ang. *triethylene glycol*) – glikol trietylenowy

T_g – (ang. *glass temperature*) – temperatura zeszklenia

TGA – (ang. *thermogravimetry*) – termograwimetria,

THF – (ang. *tetrahydrofuran*) – tetrahydrofuran

TMP – (ang. *trimethylolpropane*) – trimetylolopropan

TMS – (ang. *tetramethylsilane*) – tetrametylosilan,

TOTM – (ang. *tris(2-ethylhexyl) trimellitate*) – trimelitan tris(2-etyloheksylu)

TPA – (ang. *terephthalic acid*) – kwas tereftalowy

1. Wstęp

Poli(chlorek winylu) (PVC) jest pierwszym syntetycznym termoplastem wytwarzanym w skali przemysłowej. W 2023r. produkcję PVC szacowano na około 53 mln ton, co plasowało ten polimer na trzecim miejscu pod względem wielkości produkcji, po polietylenie i polipropylenie [1]. Niska cena oraz bardzo dobre właściwości powodują, że PVC znajduje zastosowanie w wielu sektorach gospodarki, do których zaliczamy budownictwo, opiekę zdrowotną (ponad jedna czwarta materiałów polimerowych w medycynie jest wykonana z PVC), elektro- i radiotechnika, przemysł odzieżowy, opakowaniowy czy motoryzacyjny [2-4]. PVC jest odporny na atmosferylia (tlen i ozon), działanie wody, a także rozcieńczone, jak i stężone kwasy i zasady, oleje mineralne, węglowodory aromatyczne. Rozpuszcza się lub pęcznieje w estrach, ketonach, pirydynie, tetrahydrofuranie lub cykloheksanonie. Ostatni z wymienionych jest jednym z najlepszych rozpuszczalników PVC, dlatego stosuje się go do oznaczania masy cząsteczkowej metodą wiskozymetryczną [5-6].

Duża zawartość chloru (ponad 56%) w PVC powoduje, że jest polimerem samogasnącym. Ponadto, ta zawartość chloru przyczynia się również do tego, że PVC jest najtańszym termoplastem, ponieważ nie produkuje się go wyłącznie z olefiny pozyskiwanej z ropy naftowej jak inne wielkotonażowe termoplasty. Wykorzystywany w produkcji chlorku winylu - chlor pozyskiwany jest głównie przemysłowo z taniego surowca jakim są sole [4-6].

PVC otrzymuje się przez polimeryzację wolnorodnikową chlorku winylu. Przemysłowo polimeryzację tego monomeru prowadzi się najczęściej metodą suspensyjną, emulsyjną lub w masie. Metoda produkcji PVC wpływa na właściwości i zastosowanie polimeru. Dla scharakteryzowania PVC wprowadzono tzw. stałą K, znaną też jako liczba Fikentschera. Zależy ona od kształtu i wielkości makrocząsteczki i jest proporcjonalna do jego masy cząsteczkowej. Czysty PVC jest polimerem twardym i kruchym, o słabej zdolności płynięcia i temperaturze zeszklenia około 80 °C. Przyczyniają się do tego polarność wiązania C-Cl i silne oddziaływania dipol-dipol, które ograniczają ruchliwość łańcuchów polimerowych. Ponadto w temperaturze 130-170 °C rozpoczyna się powolny, a powyżej 170 °C szybki rozkład PVC z wydzieleniem chlorowodoru. W celu zapobiegnięcia degradacji polimeru i poprawy właściwości użytkowych, podczas procesów przetwórczych, takich jak m.in. wytłaczanie, kalandrowanie, formowanie, powlekanie, odlewanie, maczanie, PVC jest przetwarzany z odpowiednimi dodatkami, do których zalicza się plastyfikatory, stabilizatory, napelniacze, smary, barwniki czy pigmenty. Jeden z podstawowych podziałów PVC wyróżnia PVC nieplastyfikowany (twardy), (PVC-U), (zawierający do 5% zawartości plastyfikatora), który

stanowi 60-70% produkcji i jest wykorzystywany m.in. do otrzymywania profili okiennych i rur wodociągowych oraz PVC plastyfikowany (miękki), (PVC-P), którego udział w rynku to pozostałe 30-40%, używany m.in. do produkcji kabli, folii, sztucznej skóry, wykładzin i paneli podłogowych [5, 7-8].

Plastyfikatory są dodawane jako środki zmiękczające do wielu polimerów, ale 80-90% ich globalnego zużycia przypada na przemysł PVC. Zazwyczaj stosuje się je w ilości 10-50 phr (ang. *part per hundred resin* – części na sto części wagowych PVC), a w niektórych przypadkach PVC-P ilość ta dochodzi nawet do 100 phr. Większe ilości mogą zmienić twardy, nieplastyfikowany PVC w miękki, gumowaty materiał [9-10]. Główną grupą wykorzystywanych plastyfikatorów są estry kwasu *orto*-ftalowego. Ftalany o niskiej masie cząsteczkowej (zawierające alkohole C₄ – C₇) były w przeszłości szeroko wykorzystywane ze względu na niską cenę, dobrą wydajność i możliwość przetwórstwa. W Europie i Stanach Zjednoczonych zostały one jednak zaklasyfikowane jako substancje wzbudzające szczególnie duże obawy związane z ich działaniem reprotoksycznym, co doprowadziło do ich zastąpienia przez długołańcuchowe estry kwasu ftalowego, z których 75% stanowił ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP lub DOP), ftalan diizononylu (DINP) i ftalan diizodecylu (DIDP). DEHP przez dłuższy czas był stosowany jako standardowy plastyfikator uniwersalnego zastosowania, który zawdzięczał swoją popularność aspektom ekonomicznym, dobrej stabilności termicznej, dobrej kompatybilności i wysokiej wydajności plastyfikacji [11].

W 2015 r. prawo Unii Europejskiej (UE) w ramach REACH zakazało stosowania czterech ftalanów na poziomie wyższym niż 0,1% mas.: ftalan butylobenzylu (BBP), ftalan dibutyłu (DBP), ftalan diizobutyłu (DIBP), ale także DEHP. Wszystkie wymienione plastyfikatory zostały sklasyfikowane jako substancje reprotoksyczne (ksenoestrogeny) (kategoria 1B). Uznawane są one za substancje zaburzające gospodarkę hormonalną ze względu na ich działanie estrogenowe i antyandrogenne. Z badań wynika, że działają mutagennie na komórki rozrodcze. W konsekwencji nie mogą być używane w krajach UE bez zezwolenia. Pomimo tego, DEHP to nadal najpowszechniejszy plastyfikator, wykorzystywany w PVC do celów medycznych, m.in. w workach do krwi, drenach, cewnikach i w zestawach do transfuzji [9, 12]. Pierwotnie stosowne rozporządzenie miało wejść w życie w 2025 r., ale z powodu problemów napotykaných w znalezieniu zamienników DEHP, data wdrożenia regulacji została przesunięta na 2030 rok [11, 13-14]. Taka sytuacja zmusza rynek do poszukiwania alternatywnych plastyfikatorów, które wykazują mniejszą migrację z matrycy polimerowej, nie wykazują toksyczności, ale mają równie dobre właściwości jak DEHP. Najprostszym zamiennikiem dla DEHP są ftalany o wysokiej masie cząsteczkowej otrzymane

z zastosowaniem alkoholi rozgałęzionych, które stanowią około 50% rynku (rysunek 1). Na przestrzeni 15 lat (2005-2020) wzrosło także znaczenie estrów kwasu tereftalowego, których udziały w rynku wzrosły od 0 do niemal 15%. Ponadto zintensyfikowano badania nad innymi plastifikatorami. Zasadniczo dzieli się je na estry produkowane z surowców petrochemicznych, (do których zaliczamy m.in. adypiniany, trimelitany, sebacyniany, azelainiany), estry wytwarzane z surowców odnawialnych oraz plastyfikatory polimerowe, przeznaczone do specjalistycznych zastosowań, ze względu na niższą migrację, ale wyższą cenę. Udziały w europejskim rynku poszczególnych grup plastifikatorów przedstawiono na rysunku 1 [14-15].



Rysunek 1: Trendy na europejskim rynku plastifikatorów PVC [15]

Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. jest producentem nawozów azotowych, alkoholi OXO, takich jak 2-etyloheksanol (2-EH), n-butanolu i izobutanolu oraz plastifikatorów. W 2015r. poszerzyła swoją ofertę produktową o pierwszy polski plastifikator nieftalanowy – tereftalan di(2-etyloheksylu) (DEHT) produkowany pod handlową nazwą Oxoviflex®. Obecnie jest największym producentem DEHT w całej UE. We wrześniu 2018r. spółka zakończyła produkcję i sprzedaż plastifikatorów ftalanowych, która trwała nieprzerwanie od 1963 r. W lipcu 2019r. Grupa Azoty Kędzierzyn wprowadziła do oferty

sprzedażowej dwa kolejne plastyfikatory – adypinian di(2-etyloheksylu) pod handlową nazwą Oxofine® DOA (dawniej Adoflex®) oraz tereftalan di(n-butyłu) pod handlową nazwą Oxofine™ DBT (dawniej Oxovilen®). Od 2021r. w ofercie Spółki znajduje się także inny plastyfikator specjalistyczny tj. benzeno-1,2,4-trikarboksylan tris(2-etyloheksylu), pod handlową nazwą Oxofine® TOTM, otrzymywany z użyciem bezwodnika trimelitowego i 2-EH [16]. Swoją strategię na lata 2021-2030 Grupa Azoty opiera na wdrażaniu nowych produktów przyjaznych dla środowiska i neutralnych klimatycznie, poszerzeniu portfolio produktowego oraz realizacji strategicznego projektu pod nazwą „*Zielone Azoty*”, nastawionego m.in. na dekarbonizację [17]. Gwałtowny wzrost cen surowców ropopochodnych powstały w wyniku przerwania łańcuchów dostaw, na skutek pandemii COVID-19 i wojny w Ukrainie, doprowadził do próby opracowania nowego plastyfikatora specjalistycznego zastosowania, zawierającego surowce pochodzenia odnawialnego, takie jak oleje roślinne. Ponadto założeniem projektu było wykorzystanie alkoholu 2-EH, produkowanego w Grupie Azoty Kędzierzyn, mającego znakomity wpływ na właściwości plastyfikatorów.

2. Przegląd literatury

2.1. Plastyfikatory

2.1.1. Proces plastyfikacji

Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) plastyfikator to „substancja lub materiał wprowadzony do matrycy polimerowej w celu poprawy jego elastyczności, przetwórstwa i zmiany wytrzymałości na rozciąganie”. Wiele innych definicji opiera się na masie cząsteczkowej lub niskiej lotności. Plastyfikatory monomeryczne to zazwyczaj wysokowrzące ciecze o średniej masie molowej w zakresie 300 – 600 g/mol, zbudowane z liniowych, rozgałęzionych lub cyklicznych łańcuchów węglowych (C14 do C40). Poprawiają właściwości użytkowe polimerów poprzez obniżenie temperatury zeszklenia (T_g) wyrobu. Pozwalają zoptymalizować parametry przetwórstwa PVC, takie jak czas mieszania i ciśnienie wytłaczania. Zastosowanie plastyfikatorów zmniejsza twardość, moduł sprężystości, zwiększa odporność na pękanie i uderzenie materiału. Wpływa także na takie parametry jak temperatura krystalizacji, topnienia i żelowania, palność, przepuszczalność gazów czy szybkość degradacji [18,19].

Skuteczny plastyfikator musi posiadać odpowiednie cechy, takie jak dobra kompatybilność, trwałość, wydajność czy mieszalność z polimerem. W trakcie procesu homogenizacji polimeru z plastyfikatorem wyróżnia się poszczególne etapy, takie jak:

- a) etap mieszania plastyfikatora z PVC;
- b) etap penetracji plastyfikatora pomiędzy łańcuchy PVC i ich pęcznienie;
- c) etap absorpcji polegający na osłabieniu oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy łańcuchami PVC – odsunięcie grup polarnych PVC;
- d) etap plastyfikacji międzycząsteczkowej, podczas którego następuje utworzenie nowych oddziaływań pomiędzy polarnymi grupami plastyfikatora z polarnymi grupami polimeru;
- e) restabilizacja struktury PVC i relaksacja plastyfikatora.

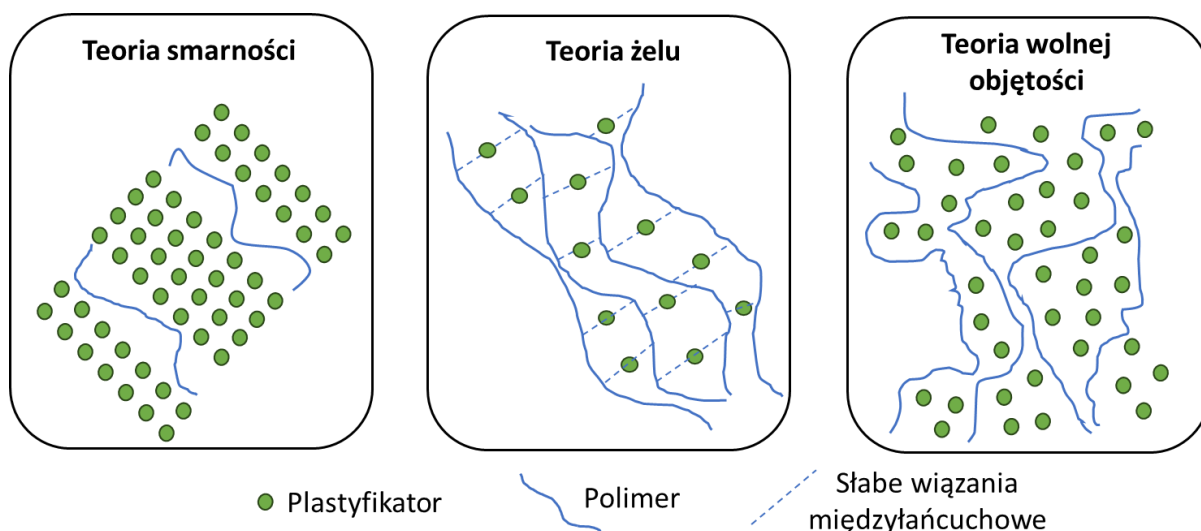
Właściwości fizyko-chemiczne plastyfikatora, mają duży wpływ na przebieg poszczególnych etapów. Etap (b) jest uzależniony od lepkości plastyfikatora, stopnia rozgałęzienia, wielkości cząstek i wolnej objętości oraz wielkości porów ziaren PVC. Z kolei etapy c) i d) są zależne od polarności cząsteczki, struktury i masy cząsteczkowej plastyfikatora [20-22].

2.1.1.1. Teorie plastyfikacji

Początek wykorzystywania plastyfikatorów w PVC sięga XX wieku. W 1913 roku niemiecki naukowiec Friedrich Klatte jako pierwszy opatentował otrzymywanie PVC przez polimeryzację wolnorodnikową [9]. Następnie w latach 20-tych XX wieku Waldo Semon'owi, pracującemu w firmie B.F. Goodrich w USA, przypisuje się opracowanie skutecznych metod plastyfikacji PVC oraz komercjalizacji tych związków, z których pierwszym był DBP [23]. Od tego czasu powstało wiele teorii próbujących w prosty sposób opisać proces plastyfikacji. Obecnie najczęściej korzysta się z trzech teorii: smarności (ang. *lubricating theory*), żelu (ang. *gel theory*) i wolnej objętości (ang. *free volume theory*). Pierwsze dwie opracowano niezależnie w latach 40-tych XX wieku, przy czym ich autorzy nie byli świadomi różnic i podobieństw między nimi. Najbardziej precyzyjnych wyjaśnień dotyczących plastyfikacji dostarcza jednak teoria wolnej objętości zaproponowana w latach 50-tych XX wieku. Rysunek 2 jest przykładem zilustrowania każdej z wymienionych podstawowych teorii, na podstawie których wprowadza się inne modele [24].

Opracowanie teorii smarności (ang. *lubricity theory*) przypisuje się Kirkpatrick'owi, Houwink'owi i Clark'owi. Model ten zakłada, że plastyfikator w matrycy polimeru działa jak smar zmniejszający tarcie między łańcuchami polimerowymi, umożliwiając im swobodne przesuwanie się względem siebie. Według tej teorii plastyfikator zawiera segmenty polarne, które zachowują się jak rozpuszczalnik względem PVC, ale także segmenty niepolarne, które ułatwiają przesuwanie się łańcuchów PVC. Według tej teorii, plastyfikowany polimer można przedstawić jako równoległe, naprzemienne warstwy polimeru i plastyfikatora, w której płaszczyzny polimeru i plastyfikatora mogą się swobodnie przesuwać względem siebie (rysunek 2) [9,25].

Teoria żelu (ang. *gel theory*) opracowana przez Aiken'a, opiera się na założeniu, że plastyfikowany polimer stanowi trójwymiarową sieć, w której cząsteczki plastyfikatora są związane z łańcuchami PVC za pomocą słabych oddziaływań międzycząsteczkowych. Plastyfikator niweluje oddziaływania międzycząsteczkowe typu wiązań van der Waalsa pomiędzy łańcuchami PVC, oddzielając je od siebie i zapobiegając ich ponownemu powstawaniu. Teoria żelu zakłada, że sztywność PVC wynika z punktowych połączeń między łańcuchami polimerowymi, które są zastąpione przez nowe oddziaływania polimer-plastyfikator [9, 18].



Rysunek 2: Schematyczne przedstawienie teorii plastyfikacji

Teoria wolnej objętości (ang. free-volume theory) współcześnie najczęściej wykorzystywana, została opracowana przez Fox'a i Flory'ego. Teoria ta zakłada występowanie w polimerze wolnej objętości wewnętrznej dla ruchu łańcucha polimerowego, co powoduje jego elastyczność. Polimer w stanie szklanym ma wewnętrzną strukturę o niewielkiej wolnej objętości, co ogranicza ruch cząsteczek, sprawiając, że materiał jest sztywny i twardy. Gdy do układu dodaje się plastyfikator, a układ zostaje podgrzany powyżej T_g , wzrasta jego energia cieplna, co powoduje rozdzielenie łańcuchów polimerowych i zwiększenie wolnej objętości wewnętrznej. Ilość wolnej objętości zależy od ruchliwości końców łańcucha, łańcuchów bocznych oraz głównego łańcucha polimeru. Zwiększenie tych ruchliwości można osiągnąć poprzez [14, 18, 21]:

1. zwiększenie liczby grup końcowych,
2. wydłużenie łańcuchów bocznych,
3. zwiększenie możliwości ruchu głównego łańcucha poprzez wprowadzenie segmentów o niskiej przeszkodzie sterycznej i słabych oddziaływaniach międzycząsteczkowych,
4. dodanie związku o niższej masie cząsteczkowej, który sprzyja powyższym efektom,
5. podniesienie temperatury.

Teoria wolnej objętości najprecyzyjniej wyjaśnia proces plastyfikacji, m.in. dlatego, że została opracowana najpóźniej spośród trzech podanych, w czasach gdy niezależni naukowcy wyjaśniali kolejne zależności występujące w polimerach i plastyfikatorach. W kolejnych latach wraz z rozwojem metod obliczeniowych, zaproponowano modele matematyczne oparte na teorii wolnej objętości, a także teorii kinetycznej lub mechanistycznej. Według tej teorii w układzie tworzy się równowaga solwatacji-desolvatacji, co oznacza tworzenie czasowych

i ciągle zmieniających się połączeń polimer-plastyfikator oraz plastyfikator-plastyfikator. Przy dużych ilościach plastyfikatora dominują połączenia plastyfikator-plastyfikator, a przy małych polimer-plastyfikator oraz polimer-polimer [9, 21]. Punkt przejściowy pomiędzy tymi oddziaływaniami nazywa się krytyczną zawartością plastyfikatora i określa najbardziej homogeniczną strukturę uplastycznionego PVC. Można go wyznaczyć jako punkt przegięcia na wykresie zależności T_g od udziału masowego plastyfikatora [11]. W blendach PVC z najczęściej stosowanym plastyfikatorem DEHP, wartość krytycznej zawartości plastyfikatora wynosi około 30 %mas. Natomiast przy zawartości poniżej 15 %mas. DEHP obserwuje się z kolei efekt antyplastyfikacji. Taka niewielka ilość plastyfikatora powoduje reorganizację łańcuchów polimerowych PVC i zwiększa jego krystaliczność, co sprawia, że materiał staje się bardziej kruchy niż czyste PVC. Efekt plastyfikacji staje się widoczny dopiero przy zawartości tego plastyfikatora powyżej 15 %mas. [26-27].

2.1.1.2. Kompatybilność układu PVC-plastyfikator

Kompatybilność polimeru i plastyfikatora to obok wydajności i trwałości plastyfikacji jedna z najistotniejszych cech tego układu. Jeżeli po wymieszaniu oba składniki pozostają w postaci homogenicznego układu, zachowują swoje funkcje i nie rozdzielają się przez wymagany okres użytkowania końcowego produktu, oznacza to, że taka mieszanina jest w pełni kompatybilna. Brak kompatybilności lub jej ograniczenie w układzie polimer-plastyfikator objawia się już często na etapie przetwarzania. W takich przypadkach kompozycje charakteryzują się znacznie dłuższym czasem żelowania lub w ogóle nie żelują i ulegają rozwarstwieniu. Oznakami niestabilności układu jest natychmiastowe wydzielanie się plastyfikatora, co prowadzi do gwałtownego pogorszenia właściwości mechanicznych produktu. Odpowiedni dobór plastyfikatora często decyduje o finalnej jakości materiałów zawierających go w składzie. W celu wstępnej oceny kompatybilności PVC z plastyfikatorem można odnaleźć w literaturze wiele metod ich oznaczenia opartych na teoriach wzajemnej mieszalności czy rozpuszczalności tych układów względem siebie. Warunki stabilności mieszaniny opisuje między innymi parametr oddziaływania Flory'ego-Hugginsa, energia swobodna Gibbsa, objętość molowa, parametr polarności, parametry rozpuszczalności obliczane według metody Hansena, Hildebranda, czy Hoya oraz inne metody oparte na parametrach rozpuszczalności [9, 20].

Parametr rozpuszczalności uznano za jeden z najważniejszych czynników w interakcjach polimer-plastyfikator. Znajomość tego parametru pozwala określić mieszalność polimeru z plastyfikatorem. Proces rozpuszczania polimerów jest zbliżony do procesu

plastyfikacji. Dochodzi w nim do dyfuzji cząsteczek rozpuszczalnika do wnętrza polimeru i rozpoczyna się jego pęcznienie, polegające na rozsuwaniu łańcuchów makrocząsteczek i solwatacji ich fragmentów przez rozpuszczalnik. Podobnie jak podczas plastyfikacji amorficzne domeny PVC w podwyższonej temperaturze procesu stają się bardziej ruchome, dzięki czemu plastifikator może łatwiej wnikać pomiędzy nie, zmiękczyć i ułatwić jego formowanie. Teoria parametrów rozpuszczalności dla związków o niskiej masie cząsteczkowej została wprowadzona w latach 50-tych XX wieku przez Smalla, Hildebranda, Scotta oraz Van Krevelena. Wykorzystano je do opisu zjawisk adsorpcji i właściwości zwilżania, ale także mieszalności, rozpuszczalności substancji oraz wzajemnej kompatybilności układu rozpuszczalnik–substancja rozpuszczana [20, 28-29]. Powszechnie stosowanymi parametrami rozpuszczalności są parametr rozpuszczalności Hildebranda i Hansena. Model Hildebranda wykorzystuje pojedynczy parametr - δ , definiowany jako pierwiastek kwadratowy z gęstości energii kohezji. Obliczony całkowity parametr rozpuszczalności można wykorzystać do oszacowania zdolności plastykujących różnych związków przez porównanie wartości parametru rozpuszczalności dla danej pary polimer-plastifikator. W celu zapewnienia dobrej mieszalności, różnica między parametrami rozpuszczalności plastifikatora i polimeru powinna być niewielka. Zasadą ogólną jest, że parametry rozpuszczalności nie powinny różnić się o więcej niż $\pm 2 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$, a wartość ta została wyznaczona doświadczalnie [30]. Parametr rozpuszczalności Hansena [31], jest rozwinięciem parametrów rozpuszczalności Hildebranda które sprawdzały się dla związków niepolarnych. Hansen podzielił całkowitą energię kohezji cieczy na trzy odrębne części: energię pochodzącą od oddziaływań międzycząsteczkowych, energię wiązań wodorowych oraz energię oddziaływań między dipolami. Parametr ten można wyrazić za pomocą równania (1):

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

gdzie:

δ – całkowity parametr rozpuszczalności (pierwiastek kwadratowy z gęstości energii kohezji),
 δ_d – parametr związany z energią pochodzącą od oddziaływań międzycząsteczkowych (van der Waalsa),

δ_p – parametr związany z energią oddziaływań między dipolami,

δ_h – parametr związany z energią wiązań wodorowych.

Wartość parametru rozpuszczalności można obliczyć na podstawie stabelaryzowanych wartości poszczególnych składowych dla danych grup strukturalnych, które wchodzą w skład

rozpatrywanego związku, metodą Hoftyzera i Van Krevelena [29], stosując następujące równania (2):

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}; \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}; \quad \delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad (2)$$

gdzie:

F_d – stała przyciągania międzycząsteczkowego związana z siłami dyspersji, $\text{MPa}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1}$,

F_p – stała przyciągania międzycząsteczkowego związana z siłami polarnymi, $\text{MPa}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1}$,

E_h – energia wiązań wodorowych na grupę strukturalną, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,

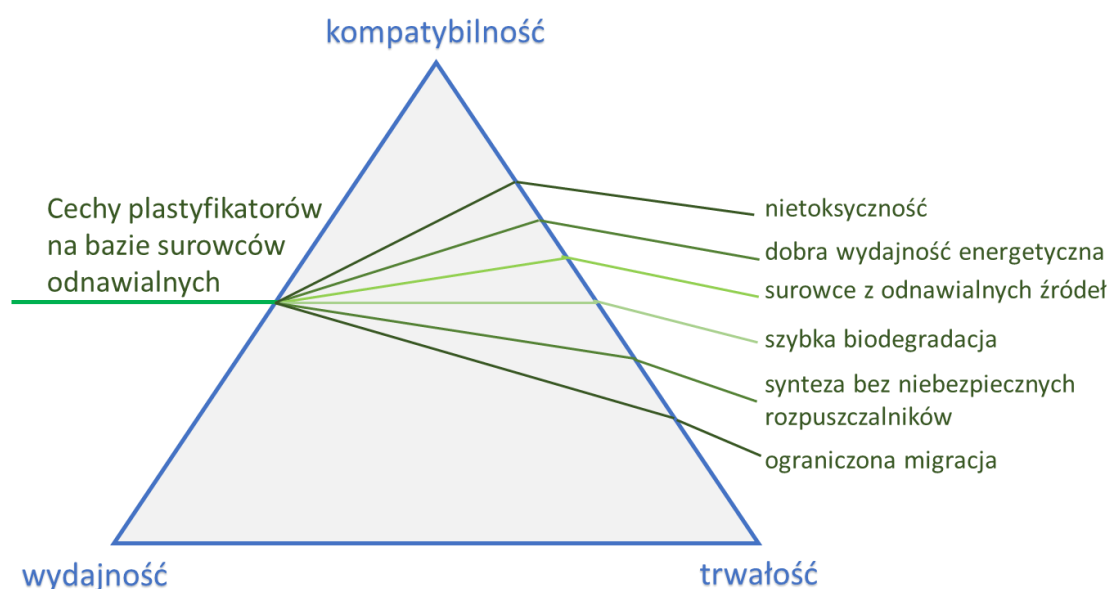
V – objętość molowa cząsteczki rozpuszczalnika lub jednostki strukturalnej polimeru, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Znając wszystkie parametry: δ_d , δ_p , δ_h otrzymujemy sferę w trójwymiarowej przestrzeni Hansena, gdzie odpowiednio są to wartości osi x, y i z. Kryterium rozpuszczalności Hansena określa za dobry rozpuszczalnik lub kompatybilny związek ten, który znajduje się w sferze o promieniu $R = 8 \text{ MPa}^{1/2}$, której środek znajduje się w punkcie odpowiadającym polimerowi. Wartość parametru rozpuszczalności Hansena dla PVC wynosi według danych literaturowych $19,6 \text{ MPa}^{1/2}$ [28], a obliczona z addytywnych wartości składowych odpowiednich grup wyznaczonych metodą Hoftyzera i Van Krevelena wynosi $19,7 \text{ MPa}^{1/2}$ [29]. Natomiast parametr rozpuszczalności Hansena dla wybranych plastyfikatorów wynosi: $19,6 \text{ MPa}^{1/2}$ dla DEHP; $18,2 \text{ MPa}^{1/2}$ dla adypinianu di(2-etyloheksylu) (DEHA), $19,0 \text{ MPa}^{1/2}$ dla DBP czy $16,4 \text{ MPa}^{1/2}$ dla nitylu kwasu oleinowego [20, 28-30]. Podsumowując, jeśli siły kohezji występujące w plastyfikatorze są o zbliżonej wartości co siły kohezji w PVC to związki te będą ze sobą kompatybilne.

2.1.1.3. Cechy dobrego plastyfikatora do PVC

Na rysunku 3 schematycznie przedstawiono wszystkie najistotniejsze cechy dobrego plastyfikatora. W poprzednich podrozdziałach rozprawy doktorskiej kilkakrotnie wspomniano, że dobry plastyfikator poza kompatybilnością musi cechować się także trwałością i dobrą wydajnością plastyfikacji. Struktura trójkąta równobocznego pokazuje, że wymienione podstawowe cechy wzajemnie ze sobą korelują, a każda z nich jest tak samo ważna. Te właściwości są ze sobą powiązane, a poprawa jednej z nich może oddziaływać na pozostałe. Mimo, że matryca polimerowa – PVC nie jest materiałem biodegradowalnym, rynek zwraca co raz większą uwagę, aby dodawane do nich plastyfikatory wykazywały takie właściwości, jak nietoksyczność, (bio)degradowalność, możliwość wykorzystania do ich produkcji surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych czy brak konieczności wykorzystania niebezpiecznych

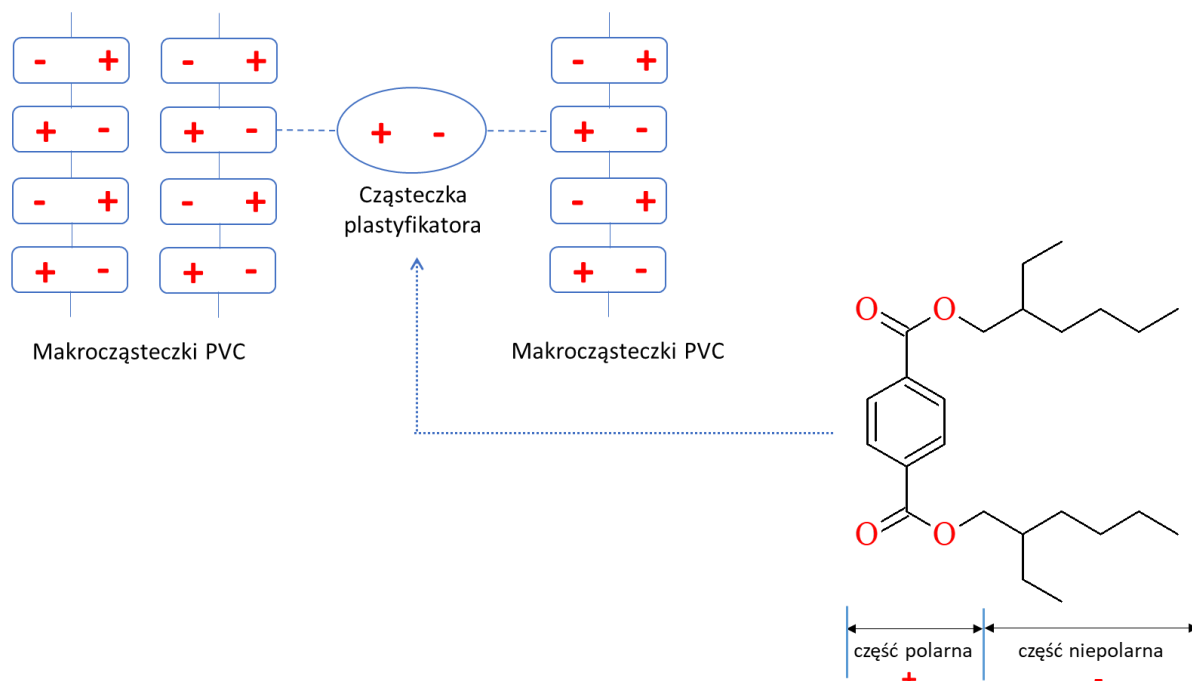
rozpuszczalników podczas syntezy. Na schemacie zaznaczono je zieloną linią, jako pozostałe pozytywne właściwości, jakich oczekuje się od plastyfikatorów. PVC powstaje z surowców petrochemicznych, w związku z czym stosowanie plastyfikatorów na bazie surowców odnawialnych może wydawać się nieintuicyjne. W przypadku zastosowania plastyfikatorów zewnętrznych, które są zazwyczaj wykorzystywane do plastyfikacji PVC, występują słabe oddziaływania międzycząsteczkowe polimer-plastyfikator oraz plastyfikator-plastyfikator co powoduje wcześniej lub później migrację plastyfikatora do środowiska z którym ma kontakt. Niektóre z plastyfikatorów mogą negatywnie oddziaływać na organizmy żywe, tak jak w przypadku ftalanów. Wykorzystanie do produkcji surowców pochodzenia odnawialnego zmniejsza ryzyko jego negatywnego oddziaływania na środowisko [32-33].



Rysunek 3: Schematyczne przedstawienie cech dobrego plastyfikatora do PVC [32-33]

W zgodności z teoriami plastyfikacji, Moorshead [34] po raz pierwszy zaproponował empiryczne podejście wyjaśnienia działania plastyfikatorów skupiając się na ich budowie. PVC zawiera spolaryzowane wiązania C–Cl, co nadaje mu charakter dipolowy. Tym samym, aby cząsteczki plastyfikatora rozdzielały łańcuchy makrocząsteczek PVC, niezbędne jest aby posiadały w swej budowie elementy o charakterze polarnym np. grupy estrowe lub polaryzowalne struktury pierścieniowe, które z PVC tworzą oddziaływania poprzez siły van der Waalsa. Te słabe oddziaływania elektrostatyczne powodują, że cząsteczki plastyfikatora przez polaryzację elektronową tworzą szybkozmienne dipole, które ustawiają się zgodnie z dipolami PVC. Łańcuchy polimerowe rozdzielone w ten sposób mogą się łatwiej względem siebie przemieszczać, niż wtedy gdy są ze sobą ściśle powiązane (rysunek 4). Elementy te w plastyfikatorze wpływają na zdolności solwatacyjne plastyfikatora i kompatybilność z PVC

[9, 34]. Grupy polarne i polaryzowalne w plastyfikatorze poprawiają wytrzymałość na rozciąganie, ale elastyczność zwiększa się tylko w umiarkowanym stopniu. Jednak nadmiar grup polarnych może obniżać wydajność plastyfikacji, rozumianą jako ilość plastyfikatora niezbędną do osiągnięcia określonych właściwości końcowego wyrobu [9, 21-22].



Rysunek 4: Schematyczne przedstawienie ułożenia cząsteczek podczas procesu plastyfikacji polimeru [22]

Elementy niepolarne struktury plastyfikatora, takie jak długie łańcuchy alifatyczne czy jego rozgałęzienia również mają wpływ na jego efektywność. Plastyfikatory zakończone alkoholami z grupami 2-etylo i izo- wpływają korzystnie na absorpcję plastyfikatora i szybkość żelowania. Alkohole o budowie liniowej C6-C11 nadają elastyczność i obniżają temperaturę zeszklenia tworzywa. Obecność segmentów niepolarnych zapewnia wysoką elastyczność uplastycznionych materiałów, ale ich nadmierna ilość w stosunku do grup polarnych lub duży rozmiar ogranicza mieszalność plastyfikatora z PVC, co objawia się stopniową migracją plastyfikatora na powierzchnię wyrobu. Dane literaturowe wskazują, że polarność cząsteczek plastyfikatora maleje wraz z długością łańcucha alifatycznego pomiędzy wiązaniami estrowymi. Ponadto znaczenie mają też warunki wprowadzania plastyfikatora, takie jak, metoda przetwarzania czy temperatura [9, 20].

2.1.2. Podział plastyfikatorów

Istnieje wiele różnych podziałów i klasyfikacji plastyfikatorów. Najczęściej dzieli się je ze względu na masę cząsteczkową, sposób plastyfikacji polimeru, strukturę chemiczną

plastyfikatora (np. ftalany, adypiniany, sebacyniany) czy pochodzenie surowców [20]. Różnorodność plastyfikatorów przedstawiona w publikacjach, patentach oraz dostępnych w ofercie handlowej jest ogromna. W przedstawionym przeglądzie literaturowym skupiono się szczególnie na tych, które stanowią największe udziały na rynku i są produkowane w Grupie Azoty Kędzierzyn lub mogą być rozważane przez ten podmiot do produkcji przemysłowej w przyszłości.

2.1.2.1. Ze względu na masę cząsteczkową

Plastyfikatory monomeryczne to związki o masie molowej w zakresie 300-600 g/mol, w postaci wysokowrzących cieczy, o dobrej odporności na temperaturę i odporności chemicznej oraz o stosunkowo niskiej lepkości. Zazwyczaj są to mono-, di-, triestry kwasów lub bezwodników: ftalowego, adypinowego, fosforowego, sebacynowego, cytrynowego, benzoesowego, trimelitowego i alifatycznych alkoholi. [3, 20, 35].

Plastyfikatory polimeryczne to związki, w których możemy wyróżnić jednostkę powtarzalną. Zbudowane są z kilku powtarzających się jednostek tzw. merów. Zazwyczaj ich średnia masa cząsteczkowa mieści się w zakresie od 1000 do ponad 10 000 Da, przy czym typowa wartość to około 3000 [35]. Inne źródła literaturowe podają, że średnia masa cząsteczkowa plastyfikatorów polimerycznych mieści się w przedziale od poniżej 1000 do 25 000 i że są one lepкими cieczami lub półstałymi związkami w temperaturze pokojowej [20]. W przemyśle zwyczajowo dokonuje się podziału na plastyfikatory monomeryczne i polimeryczne, jednak w literaturze naukowej dodatkowo pojawia się termin *plastyfikatory oligomeryczne*, który wydaje się bardziej adekwatny dla niektórych plastyfikatorów. Wynika to z faktu, że właściwości tych związków zmieniają się znacząco wraz z usunięciem jednego lub kilku merów. Jednak ten termin nie jest powszechnie stosowany.

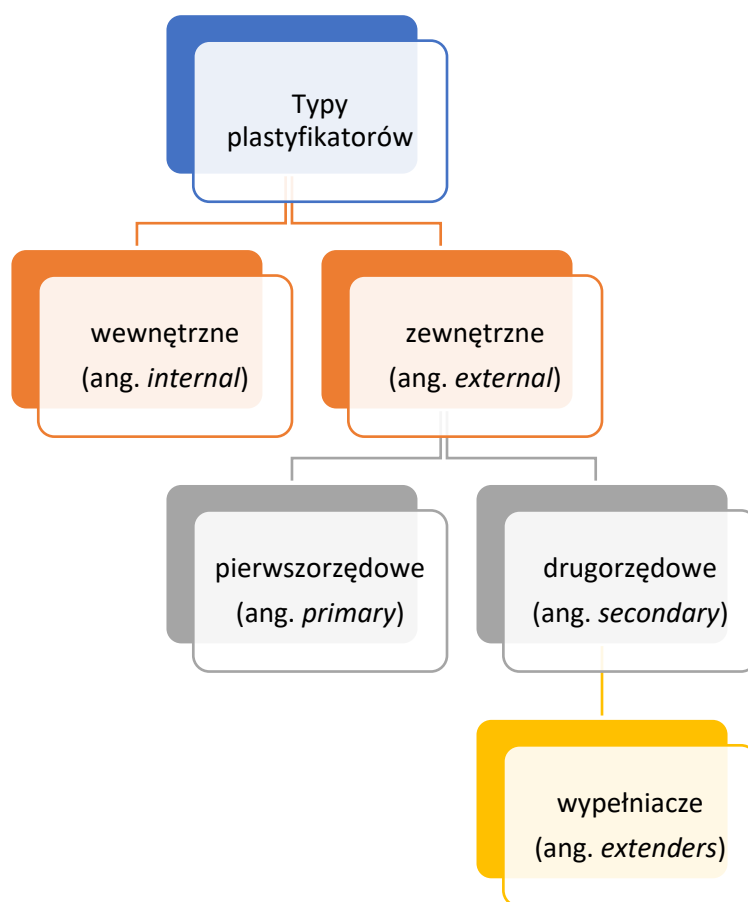
Do najczęściej stosowanych plastyfikatorów polimerycznych zalicza się nasycone poliestry, otrzymywane z użyciem kwasów dikarboksylowych (np. kwas adypinowy, azelainowy, ftalowy czy sebacynowy) i wybranych glikoli, takich jak glikol neopentylowy, 1,4-butanodiol, glikol dietylenowy, glikol trietylenowy [9, 20, 35-36]. Wykorzystanie nasyconych poliestrów wynika z ich dobrej mieszalności z PVC oraz braku migracji z tworzywa, dzięki tworzeniu się wiązań wodorowych pomiędzy grupą karbonylową estru, a atomem wodoru w pozycji α , względem atomu chloru w PVC oraz oddziaływaniom dipol–dipol pomiędzy grupą karbonylową estru, a atomem chloru w PVC [20]. Jednak im dłuższy łańcuch węglowy w jednostce zastosowanego kwasu dikarboksylowego, tym gorsza kompatybilność i skuteczność plastyfikacji [9]. Odpowiedni dobór kwasu dikarboksylowego,

glikolu oraz grup kończących łańcuch wpływają na uzyskanie związku o dobrej kompatybilności z PVC. Łańcuchy poliestrowe mogą być zakończone zarówno przez kwasy karboksylowe jak i alkohole. Grupy końcowe pochodzące z alkoholi zazwyczaj zawierają od 8 do 10 atomów węgla. Alkohol, taki jak np. 2-etyloheksanol (2-EH) poprawia rozpuszczalność plastyfikatora w matrycy polimerowej i dobrze wpływa na proces plastyfikacji. W celu blokady grup hydroksylowych stosuje się np. nasycone kwasy tłuszczowe [18, 39]. Niepełne blokowanie grup hydroksylowych może powodować problemy z kompatybilnością, zwłaszcza przy wysokiej wilgotności. Większe stężenie grup hydroksylowych w poliestrze może powodować szybszą migrację plastyfikatora z PVC, w przeciwieństwie do poliestrów zablokowanych lub o bardzo niskiej liczbie hydroksylowej. Jeśli jednak masa cząsteczkowa plastyfikatora jest wystarczająco wysoka, wpływ wolnych grup końcowych na jego właściwości jest znacznie mniejszy [40]. Istnieje zależność między mieszalnością plastyfikator-PVC, a stosunkiem CH_x/COO w poliestrach. Przyjmuje się, że dolna granica mieszalności wynosi około 3–4. Przy niższych wartościach szkielet poliestrowy staje się zbyt sztywny, co ogranicza swobodę rotacji łańcucha. Natomiast przy wartościach CH_x/COO wyższych niż 10–12 koncentracja centrów oddziaływań jest zbyt niska, aby następowała pełna mieszalność [37–38]. Większość poliestrowych plastyfikatorów bazuje na kwasie adypinowym (ADA), który oferuje dobry balans między efektywnością, kompatybilnością i elastycznością w niskich temperaturach. Nawet przy dużych stężeniach poliadypinianu znaczna część plastyfikatora jest stosunkowo „ruchliwa”, tzn. oddziałuje z innymi cząsteczkami plastyfikatora, a nie jest „związana” poprzez oddziaływania z cząsteczkami PVC [9]. W ofercie marketingowej można znaleźć plastyfikatory polimeryczne o zróżnicowanej masie cząsteczkowej i lepkości. Grupa Azoty Kędzierzyn również sprzedaje taki plastyfikator polimeryczny na bazie kwasu adypinowego - Poly2k, którego nazwa wywodzi się od lepkości plastyfikatora, która w temperaturze 20 °C wynosi 2000 mPa·s. Według danych literaturowych im dłuższy łańcuch kwasu, tzn. im większa ilość jednostek powtarzalnych $-\text{CH}_2-$ w strukturze poliestru, tym gorsza kompatybilność i skuteczność plastyfikacji. Wykorzystanie liniowych glikoli, takich jak glikol dietylenowy (DEG) lub glikol trietylenowy (TEG) zwiększa elastyczność zwłaszcza w niskich temperaturach. Obecność wiązań eterowych zwiększa polarność plastyfikatora. Jednocześnie wraz ze wzrostem liczby jednostek metylenowych w takich glikolach, zmniejsza się lepkość oligoestru, ale zbyt duża ich ilość często prowadzi do krystalizacji produktu. Często stosowanym glikolem jest 1,3-butanodiol, ze względu na rozgałęzioną strukturę, co poprawia kompatybilność takiego plastyfikatora z PVC i obniża temperaturę zamarzania samego plastyfikatora [41].

Plastyfikatory polimeryczne stosuje się, gdy kluczowym parametrem jest trwałość, znaczna odporność na migrację i działanie rozpuszczalników. Ich zastosowanie na szeroką skalę jest jednak ograniczone, ze względu na zwiększanie lepkości plastizolu PVC, niższą efektywność plastyfikacji oraz mniejszą szybkość uplastyczniania. Wysoka masa cząsteczkowa plastyfikatora zazwyczaj powoduje zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, zmniejszenie wydłużenia przy rozciąganiu, utrudnione przetwórstwo oraz pewien wzrost temperatury zeszklenia tworzywa w porównaniu do materiału plastyfikowanego plastyfikatorem małowcząsteczkowym [36]. Wyższa masa cząsteczkowa i obecność rozgałęzień w strukturze plastyfikatora skutkuje splątaniem jego łańcuchów z PVC. Ponadto, czas syntezy tych plastyfikatorów jest zazwyczaj dłuższy, co generuje większe koszty w porównaniu z produkcją plastyfikatorów monomerycznych. Ze względu na cenę plastyfikatorów polimerycznych, często są one stosowane w mieszaninie z plastyfikatorami monomerycznymi [9].

2.1.2.2. Ze względu na typ plastyfikacji

Podział plastyfikatorów ze względu na sposób plastyfikacji został przedstawiony na rysunku 5.



Rysunek 5: Podział plastyfikatorów ze względu na rodzaj plastyfikacji

Wewnętrzna plastyfikacja polega na chemicznym, kowalencyjnym przyłączeniu plastyfikatora do łańcucha polimerowego PVC, co eliminuje problem migracji tradycyjnych plastyfikatorów [42]. Ich wadą są większe ograniczenia w stosunku do innych typów plastyfikacji. Zewnętrzne plastyfikatory mogą lepiej oddziaływać z różnymi fragmentami polimeru, co zwiększa ich zdolność do zmiękczenia, szczególnie przy wyższych temperaturach. Plastyfikatory wewnętrzne nie mają takiej mobilności, przez co ich działanie plastyfikujące jest bardziej ograniczone [11, 18]. Wymienia się trzy główne metody wewnętrznej plastyfikacji PVC [43]:

1. Kopolimeryzacja chlorku winylu z monomerami zawierającymi grupy plastyfikujące np. z octanem winylu.
2. Polimeryzacja szczepiona (ang. *graft polymerization*): w tej strategii monomery plastyfikujące są przyłączane jako łańcuchy boczne do łańcucha głównego PVC, tworząc rozgałęzione struktury, które poprawiają elastyczność materiału, np. akrylan n-butyłu.
3. Substytucja nukleofilowa atomów chloru w PVC: Metoda ta polega na zastąpieniu części atomów chloru w łańcuchu PVC, grupami plastyfikującymi, np. zastępowanie atomów chloru grupą tiolową opartą na ftalanie.

Plastyfikatory zewnętrzne to substancje o niskiej lotności, które są dodawane do polimerów. W tym przypadku cząsteczki plastyfikatora oddziałują z łańcuchami plastyfikowanego polimeru, ale nie są z nimi chemicznie związane za pomocą wiązań kowalencyjnych, dlatego mogą migrować z matrycy polimerowej w wyniku nacisku, działania podwyższonej temperatury lub ekstrakcji po kontakcie z wybranymi cieczami [42, 44]. Zewnętrzne plastyfikatory działają jak rozpuszczalniki dla-PVC. Łańcuchy polimeru ulegają solwatacji w podwyższonych temperaturach podczas przetwórstwa [45].

Na rynku zdecydowanie częściej wykorzystuje się plastyfikatory zewnętrzne, ze względu na szeroki zakres stosowania. Dzieli się je na dwie główne grupy: pierwszorzędowe i drugorzędowe. Plastyfikator pierwszorzędowy, charakteryzuje się niską lotnością, bardzo dobrą kompatybilnością i zdolnością solwatacyjną PVC, a tym samym jest wysoce efektywny. Zazwyczaj w układzie z polimerem stosowany jako jedyny plastyfikator, wykazując bardzo dobrą mieszalność przy stosunku masowym 1:1 [18]. W szczególnych przypadkach można dodać nawet do 140-150 phr plastyfikatora do formulacji PVC, aby uzyskać wyjątkowo

miękkie produkty [46]. W kolejnym podrozdziale opisane zostaną najczęściej wykorzystywane plastyfikatory pierwszorzędowe.

Plastyfikatory drugorzędowe mają ograniczoną kompatybilność z plastyfikowanym polimerem, dlatego stosuje się je w układach z pierwszorzędownymi plastyfikatorami, w celu poprawy określonych właściwości użytkowych, takich jak np. elastyczność w niskiej temperaturze, zmniejszona palność, poprawa odporności na migrację czy obniżenie kosztów. Do tej grupy plastyfikatorów zalicza się: węglowodory aromatyczne np. monobenzoesany rozgałęzionych alkoholi C8-C10, chlorowane węglowodory alifatyczne i aromatyczne, ale również epoksydowane estry nienasyconych kwasów tłuszczowych np. epoksydowany olej sojowy, epoksydowany olej lniany [9, 18-20, 47]. Plastyfikatory drugorzędowe powodują wolniejszy proces żelowania i mogą migrować na powierzchnię wyrobu w krótkim czasie po wytłoczeniu wyrobu, jeśli są stosowane w dużych stężeniach. Granica ich mieszalności z plastyfikowanym polimerem wynosi zazwyczaj 1:3 w stosunku masowym. Niektóre plastyfikatory drugorzędowe mogą pełnić funkcję plastyfikatorów pierwszorzędowych, gdy są stosowane w stosunkowo niskich stężeniach [3, 20]. Szczególną podgrupę plastyfikatorów drugorzędowych stanowią rozcieńczalniki, zwane też z języka angielskiego ekstenderami (ang. *extender*). Są to substancje stosunkowo niekompatybilne z PVC, dodawane w celu zwiększenia objętości materiału przy niskich kosztach, bez znacznej utraty elastyczności, co miałyby miejsce w przypadku użycia zwykłych napelnaczy stałych. Przykładem takich związków są chlorowane parafiny, które dodatkowo zwiększają niepalność produktu [48].

2.1.2.3. Ze względu na budowę chemiczną

Plastyfikatory otrzymuje się najczęściej w procesie estryfikacji kwasu lub bezwodnika kwasowego z wybranym alkoholem użytym w nadmiarze, w obecności katalizatora. Do produkcji plastyfikatorów do PVC stosuje się alkohole o długości łańcucha od C4 do C13 [24]. W zależności od struktury chemicznej użytego kwasu/bezwodnika kwasowego plastyfikatory klasyfikuje się do określonej grupy. Najczęściej wykorzystywanymi plastyfikatorami są:

a) Ftalany

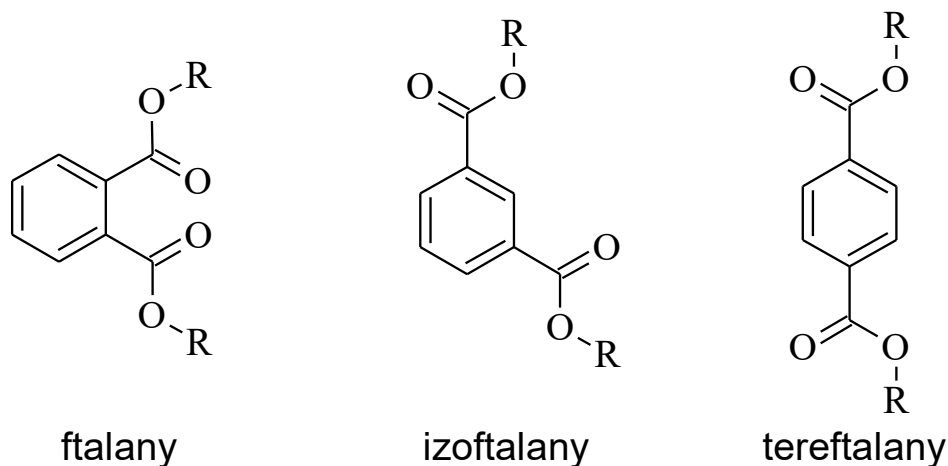
Ftalany są najczęściej wykorzystywaną grupą związków do plastyfikacji PVC, ze względu na bardzo dobre właściwości, kompatybilność z polimerem i niską cenę. Pomimo wprowadzania ograniczeń w ich stosowaniu, ze względu na możliwe działanie reprotoksyczne na organizmy żywe, stanowią ponad połowę rynku plastyfikatorów do PVC [11, 15]. W praktyce przemysłowej obecnie największe znaczenie mają plastyfikatory ftalanowe

zbudowane z alkoholi zawierających od 8 do 13 atomów węgla w cząsteczce, o różnym stopniu rozgałęzienia. Estry ftalanowe otrzymywane z alkoholi poniżej C4 mają zbyt wysoką lotność, natomiast te zsyntezowane z alkoholi o łańcuchu węglowym C13 i dłuższym cechują się ograniczoną kompatybilnością z PVC [8, 24]. DIBP, DBP, BBP zostały wycofane z użycia na mocy rozporządzenia REACH ze względu na wysoki potencjał zagrożenia. Ograniczenie obejmuje również niegdyś najpowszechniej wykorzystywany plastyfikator – DEHP. Zaczęło ono obowiązywać od lipca 2020 roku, a mimo to wiele źródeł podaje, że DEHP nadal uznawany jest za standard przemysłowy, produkowany w ilości 10 000-100 000 ton rocznie. Nadal jest on wykorzystywany w wyrobach medycznych, takich jak worki na krew, ze względu na brak efektywnego zamiennika [8, 20, 24]. Znaczący udział w rynku w wielu częściach świata mają ftalany diizononylowe (DINP) - 100 000-1 000 000 ton rocznie i diizodecylowe (DIDP) - 10 000-100 000 ton rocznie [8]. Na te materiały również zostały nałożone ograniczenia, ale wyłącznie do stosowania w zabawkach i artykułach dla dzieci, które mogą być wkładane do ust przez dzieci, jeśli zawartość wynosi $\geq 0,1\%$ (masowo) [49]. Przyjmuje się jednak, że ftalany o różnym stopniu rozgałęzienia, których łańcuch alkoholowy zawiera co najmniej 9 atomów węgla (np. alkohol izononylowy) nie są klasyfikowane jako substancje reprotoksyczne. DINP i DIDP są stosowane tam, gdzie wymagana jest lepsza elastyczność i trwałość wyrobu, niż oferowana przez DEHP. Cechują się niską lotnością. Wskazują na to przedstawione badania, gdzie plastyfikatory DEHP, DINP i DIDP przetrzymywano w temperaturze 100 °C przez 7 dni. Po tym czasie każdego z plastyfikatorów ubyło odpowiednio: 10,6 %mas., 5,4 %mas. i 3,0 %mas. [35]. Dzięki podanym właściwościom, DINP i DIDP są stosowane np. do izolacji przewodów elektrycznych [24]. Ftalany oprócz głównego ich zastosowania jako plastyfikatory (co stanowi 85% wykorzystania tych związków) mogą pełnić również inne funkcje, np. jako rozpuszczalnik, spoiwo, środek smarny, środek dyspergujący, półprodukt, emolient, przeciwutleniacz, środek przeciwpyłowy lub flegmatyzator [50].

b) Tereftalany

Powszechnym działaniem marketingowym stało się wyraźne oddzielanie ftalanów od innych form izomerycznych kwasu ftalowego z powodu ich możliwego działania reprotoksycznego [9]. Z chemicznego punktu widzenia istnieją trzy odmiany izomeryczne kwasu ftalowego: 1,2-benzenodikarboksylowy (*orto*-ftalowy), 1,3-benzenodikarboksylowy (*meta*-ftalowy, zwany także izoftalowym) oraz 1,4-benzenodikarboksylowy (*para*-ftalowy, zwany także tereftalowym). Zwyczajowo przyjęło się, że mianem ftalanów określa się wyłącznie estry kwasu *orto*-ftalowego. Co więcej, powszechna jest także nazwa grupy

plastyfikatorów nieftalanowych (ang. *phthalate-free*), do której zalicza się m.in. tereftalany [9]. Na rysunku 6 przedstawiono ogólne struktury estrów kwasu ftalowego.



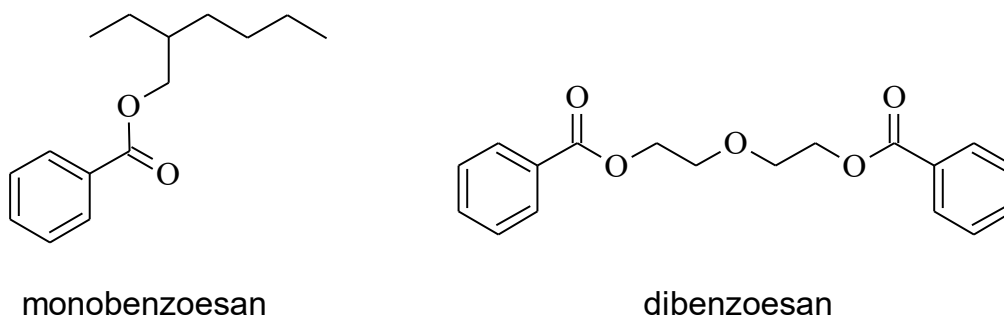
Rysunek 6: Ogólne struktury estrów kwasu ftalowego, gdzie R oznacza łańcuch węglowy pochodzący z alkoholu

Tereftalany otrzymuje się z wykorzystaniem tzw. alkoholi OXO, zawierających od 4 do 14 atomów węgla w cząsteczce. W raporcie Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA) z 2023 roku wykazano, że jedynie dwa tereftalany zostały zidentyfikowane jako aktualnie stosowane w PVC i są to DEHT, produkowany w ilości 100 000-1 000 000 ton rocznie, posiadający 29 aktywnych rejestracji REACH oraz DBT. Co istotne, nie są sklasyfikowane w żadnej kategorii zagrożeń [8]. Oba plastyfikatory są produkowane w Grupie Azoty Zakładach Azotowych Kędzierzyn S.A. pod handlowymi nazwami Oxoviflex® oraz Oxofine™ DBT [51]. Innym światowym producentem DEHT jest m.in. firma Eastman z produktem o handlowej nazwie Eastman 168® [52]. Na podstawie informacji zawartych w dokumentacjach rejestracyjnych oraz analogicznie do *orto*-ftalanów, tereftalany są ogólnie wykorzystywane głównie jako plastyfikatory, choć odnotowano również inne funkcje, np. jako środek smarny, środek dyspergujący, środek wiążący, regulator lepkości, środek flotacyjny lub środek przeciwpłyłowy [8].

c) Benzoesany

Benzoesany ze względu na podobieństwo strukturalne do ftalanów i bardzo dobre właściwości solwatujące były powszechnie wykorzystywane i funkcjonowały jako plastyfikatory nieftalanowe, zanim w ogóle pojawiła się potrzeba stosowania alternatyw dla ftalanów [53]. Zasadniczo dzieli się je na monobenzoesany, w których kwas benzoesowy łączy się z wybranym alkoholem oraz dibenzoesany, otrzymywane w wyniku reakcji dwóch cząsteczek kwasu i wybranego glikolu (najczęściej dietylenowy, trietylenowy lub

dipropylenowy) [9]. Najpowszechniej wykorzystywanymi monobenzoesanami są benzoesan 2-etyloheksylu (rysunek 7) oraz benzoesan izodecyłu. Pierwszy z wymienionych był stosowany jako częściowy zamiennik DEHP w formulacji plastizolu. Badania potwierdziły, że plastyfikator benzoesowy zmniejsza lepkość past. Zastosowanie tego plastyfikatora obniżyło również temperaturę żelowania oraz poprawiło właściwości mechaniczne folii PVC. Monoestry benzoesanów są stosowane wyłącznie jako plastyfikatory drugorzędowe [54]. Zdecydowanie częściej wykorzystuje się dibenzoesany, wśród których wyróżnia się przede wszystkim dibenzoesan glikolu dietylenowego (DEGDB, rysunek 7), dibenzoesan glikolu dipropylenowego (DPGDB) oraz ich mieszanki. Jako wysoko solwujące plastyfikatory umożliwiają stosowanie niższych temperatur przetwarzania oraz krótszych czasów żelowania i stanowią alternatywę dla BBP i DINP [53]. Dodatkowo oferują one doskonałą odporność na ekstrakcję przez rozpuszczalniki, takie jak nafta, olej z nasion bawełny czy woda z płatkami mydlanymi. ECHA w maju 2009 roku uznała plastyfikatory dibenzoesanowe za preferowaną alternatywę dla ftalanów [20, 55]. DEGDB to doskonały plastyfikator, ale ze względu na wysoką temperaturę krzepnięcia opracowano jego mieszanki z plastyfikatorami takimi jak DPGDB, aby móc w pełni wykorzystać jego właściwości. Przy stosunku masowym 50/50 obu benzoesanów tworzy się ciekła mieszanina w temperaturze pokojowej. Dodatek co najmniej 20 %mas. monobenzoesanu tworzy skuteczną mieszaninę do klejów i uszczelniaczy [56].

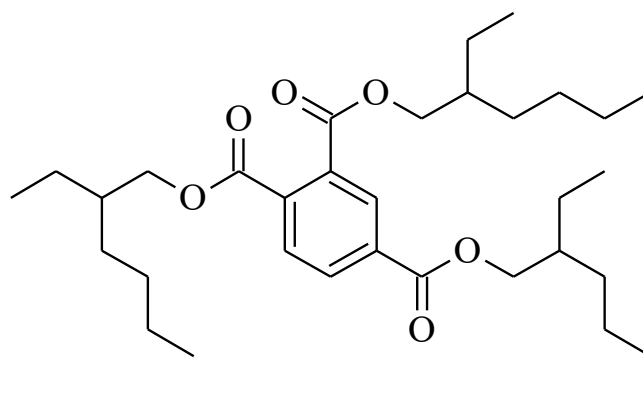


Rysunek 7: Benzoesan 2-etyloheksylu oraz DEGDB jako najpopularniejsze przykłady plastyfikatorów mono- i dibenzoesanowych

d) Trimelitany

Kolejną grupą estrów o zbliżonej budowie do ftalanów są trimelitany. Otrzymuje się je w reakcji bezwodnika trimelitowego z wybranym alkoholem (najczęściej C6-C10). Dzięki obecności dodatkowej grupy estrowej przyłączonej do pierścienia aromatycznego wykazują lepszą kompatybilność jako plastyfikatory z PVC. Estrы trimelitowe oferują zalety w postaci większej trwałości, wynikającej z mniejszych strat poprzez parowanie lub niższych wskaźników migracji do innych materiałów [24]. Najpowszechniej wykorzystywanym

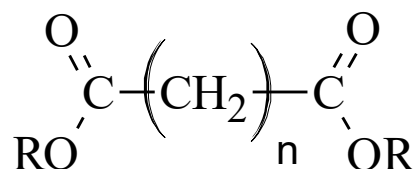
plastyfikatorem tej grupy jest trimelitan tris(2-etyloheksylu) (TOTM) sprzedawany przez Grupę Azoty Kędzierzyn pod handlową nazwą Oxofine™ TOTM (rysunek 8) [51]. Dzięki zwiększonej trwałości, trimelitany wykorzystuje się w plastyfikowanych produktach PVC użytkowanych w podwyższonych temperaturach przez dłuższy czas. Materiały te znajdują szerokie zastosowanie w warstwach izolacyjnych kabli elektrycznych, ale także w wyrobach medycznych jako worki na krew, rurki medyczne, cewniki czy sprzęt do dializ [57]. Plastyfikatory te łatwo jednak migrują w kontakcie z płynami biologicznymi, w związku z czym narażenie pacjentów na TOTM jest wysoce prawdopodobne. Dahbi wraz ze swoim zespołem badawczym przeprowadzili badania, z których wynika, że trimelitany nie wykazują działania zaburzającego gospodarkę hormonalną u ludzi, w przeciwieństwie do ftalanów [58].



Rysunek 8: Struktura chemiczna trimelitanu, na przykładzie TOTM

e) Diestry alifatyczne

Do alifatycznych diestrów zbudowanych z prostych łańcuchów alifatycznych i wybranych alkoholi zalicza się między innymi: bursztyniany, adypiniany, azelainiany czy sebacyniany. Różnią się one między sobą ilością grup $-CH_2-$ z których zbudowany jest łańcuch węglowy. Ogólny wzór strukturalny takich związków przedstawiono na rysunku 9.



Rysunek 9: Ogólny wzór chemiczny estrów alifatycznych kwasów dikarboksylowych, gdzie „R” oznacza dowolny łańcuch pochodzący od alkoholu, a „n” - liczbę grup metylenowych w kwasie. Przy $n=2$ – bursztynian; $n=4$ – adypinian; $n=7$ – azelainian; $n=8$ – sebacynian itd.

Generalnie, PVC plastyfikowane związkami na bazie alifatycznych kwasów dikarboksylowych cechują się lepszą odpornością cieplną i większą trwałością mechaniczną oraz zapewniają szerszy zakres pracy w warunkach niskiej i wysokiej temperatury od tworzyw PVC

plastyfikowanych ftalanami. Są od nich mniej toksyczne, a niektóre z nich mają potencjał do uzyskania statusu plastyfikatorów klasy „bio-based” (oparte na bio-surowcach) lub „eco-friendly” (przyjazne dla środowiska) [59]. Według Van Veersena różnice w strukturze chemicznej estrów kwasów dikarboksylowych, różniących się ilością grup metylenowych, determinują kompatybilność z polimerem, zdolność do uplastyczniania oraz wpływają na właściwości mechaniczne tworzywa [60].

Do głównych adypinianów zalicza się m.in. adypinian di(2-etyloheksylu) produkowany m.in. w Grupie Azoty Kędzierzyn S.A. pod handlową nazwą Oxofine™ DOA [51] czy adypinian dibutyłu lub adypinian diizononyłu. Jedną z największych zalet tej grupy plastyfikatorów jest poprawa elastyczności materiałów z PVC w niskich temperaturach. Adypiniany zalicza się do grupy plastyfikatorów niskotemperaturowych. Ponadto na uwagę zasługuje dobra stabilność plastizolu w trakcie jego przechowywania oraz niższa lepkość w porównaniu do ich odpowiedników ftalanowych, co ułatwia przetwórstwo. Dzięki temu adypiniany są wykorzystywane jako plastyfikatory pierwszorzędowe do produkcji folii PVC do przechowywania żywności lub taśm do stosowania w chłodniach [11]. Warto zaznaczyć, że ten sam plastyfikator może pełnić też rolę plastyfikatora drugorzędowego w celu poprawy wybranych właściwości. Przykładowo DEHA może być plastyfikatorem drugorzędowym w podeszwach butów, gdzie często dodaje się jego niewielką ilość, wraz z DINP, aby poprawić elastyczność w niskiej temperaturze [35]. Nietoksyczność przyczynia się do coraz szerszego wykorzystywania adypinianów w zastosowaniach medycznych czy w produkcji zabawek [20, 61].

Podobne właściwości do adypinianów wykazują także sebacyniany, często zaliczane do grupy ekoplastyfikatorów. Dzięki dłuższemu łańcuchowi alifatycznemu, w wielu przypadkach cechują się jeszcze lepszymi właściwościami od adypinianów, tj. niższą migracją i bardzo dobrą elastycznością w ekstremalnie niskich temperaturach. To powoduje jeszcze szerszy zakres zastosowań, m.in. w opakowaniach do żywności, w produktach wymagających wysokiej trwałości czy w zastosowaniach medycznych [62-63].

2.1.2.4. Ze względu na pochodzenie surowców

Plastyfikatory do PVC coraz częściej dzieli się ze względu na pochodzenie surowców użytych do ich syntezy. Wyróżnia się tu związki chemiczne otrzymane na bazie ropy naftowej (tzw. surowce petrochemiczne) oraz te otrzymane na bazie surowców odnawialnych, czyli produkty pochodzenia roślinnego. Do pierwszej z wymienionych grup zalicza się m.in. ftalany,

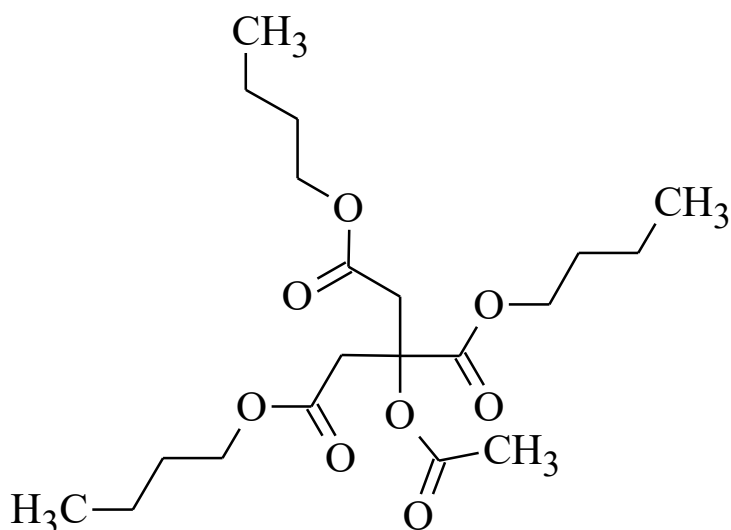
tereftalany, benzoesany, a więc większość estrów opisywanych w poprzednim podrozdziale. Do grupy plastyfikatorów opartych na surowcach pochodzenia odnawialnego zaliczyć można zarówno estry na bazie kwasów tłuszczowych, jak i związki, które do niedawna produkowano z wykorzystaniem pochodnych ropy naftowej, a obecnie coraz częściej otrzymywane są z biomasy. Zalicza się do nich m.in. bursztyniany czy sebacyniany [9, 18-20, 30-31]. W 2004r. Ministerstwo Energii Stanów Zjednoczonych opublikowało listę związków chemicznych, które mogłyby być produkowane w oparciu o surowce naturalne, ograniczając możliwość otrzymywania ich z surowców ropopochodnych [64]. Poniżej przedstawiono najważniejsze grupy związków pochodzenia odnawialnego, znajdujących zastosowanie jako plastyfikatory do PVC, których nie przedstawiano w poprzednim podrozdziale.

a) Bursztyniany

Kwas bursztynowy otrzymany z substancji ropopochodnej, najczęściej z bezwodnika maleinowego, przy udziale katalizatora niklowego lub palladowego [65] ma takie same właściwości co kwas bursztynowy otrzymany z biomasy. Różnice wynikają wyłącznie ze sposobu syntezy, etapów oczyszczania i ceny produkcji. Wraz z pojawieniem się bioproduktów do produkcji kwasu bursztynowego, rośnie zainteresowanie estrami bursztynowymi jako plastyfikatorami zawierającymi w swoim składzie składnik bio. Badania nad serią tych związków wykazały, że bursztynian di(2-etyloheksylu) (DEHS) w PVC wykazuje właściwości bardzo zbliżone do DEHA, z wyjątkiem trwałości, tzn. DEHS wykazuje dużo większą lotność od DEHA. Jeśli koszt DEHS ulegnie obniżeniu, może on zostać wykorzystany jako plastyfikator drugorzędowy w zastosowaniach, w których lotność nie jest parametrem kluczowym [35]. W przypadku bursztynianów, wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego pochodzącego z cząsteczki alkoholu, wzrasta wydajność plastyfikacji. Jednocześnie dłuższe łańcuchy alkilowe mogą obniżać biodegradowalność. Dobrą wydajność i możliwą biodegradowalność uznaje się za największe zalety bursztynianów, dlatego w celu uzyskania najbardziej optymalnych właściwości produkuje się plastyfikatory o średniej długości łańcucha alkilowego, co stanowi kompromis między efektywnością plastyfikacji, a biodegradowalnością [66-67]. W pełni biodegradowalnym plastyfikatorem z tej grupy jest bursztynian diheptylu. Surowcami do jego produkcji jest kwas bursztynowy, który może być produkowany z udziałem bakterii glebowych oraz n-heptanol otrzymywany z oleju rycynowego. Po przedostaniu się do środowiska naturalnego taki plastyfikator ulega szybkiemu rozkładowi, bez akumulacji jego produktów degradacji, tak jak w przypadku ftalanów [63].

b) Cytryniany

Kwas cytrynowy wykorzystywany do produkcji estrów jest pozyskiwany najczęściej w procesie fermentacji składników zawartych w kukurydzy [68]. Najpowszechniej wykorzystywane plastyfikatory do PVC z tej grupy to cytrynian acetylotributyłu (ATBC, rysunek 10), oraz cytrynian tributylu. Stanowią one skuteczne, biodegradowalne zamienniki dla ftalanów, jednak ze względu na wysokie koszty produkcji są wykorzystywane wyłącznie w specyficznych zastosowaniach, np. w medycynie lub w opakowaniach do kontaktu z żywnością, w których biodegradowalność jest szczególnie istotna. Istotną wadą cytrynianów jako plastyfikatorów jest większa ekstrakcja do wybranych rozpuszczalników, w porównaniu do tradycyjnie wykorzystywanych ftalanów lub trimelitanów [69], a także potrzeba stosowania szkodliwych procesów acetylacji, w przypadku najpowszechniej wykorzystywanego ATBC. Najnowsze badania skupiają się na możliwości wyeliminowaniu tego problemu poprzez dehydratację i uwodornienie kwasu cytrynowego, co generuje jednak dodatkowe koszty [70].

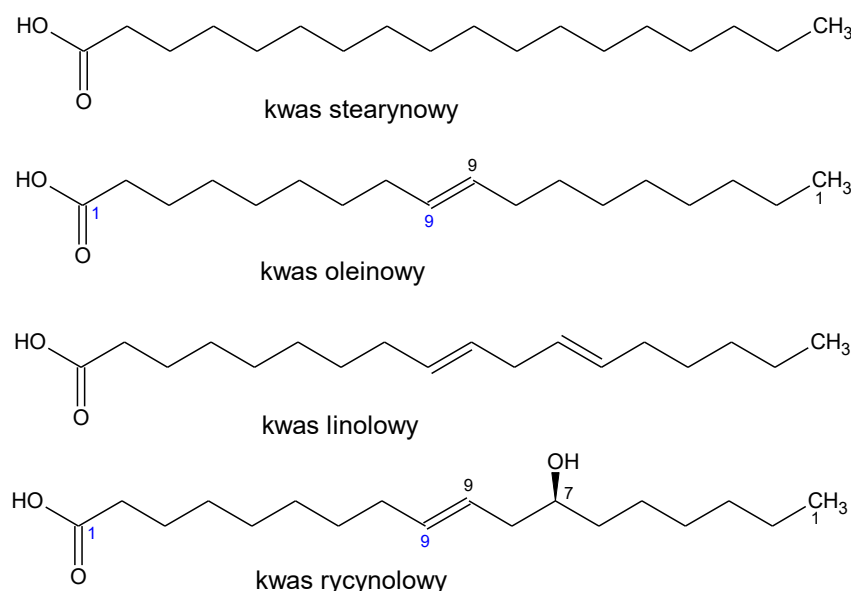


Rysunek 10: Struktura chemiczna cząsteczki ATBC

c) Epoksydowane oleje roślinne

Jednym z najczęściej wykorzystywanych surowców pochodzenia odnawialnego w przemyśle chemicznym są oleje roślinne. Wynika to z ich powszechnego występowania, naturalnej biodegradowalności czy braku toksyczności. Według szacunków Departamentu Rolnictwa Stanów Zjednoczonych, globalna produkcja olejów roślinnych w sezonie 2023/2024 wyniosła 222,8 miliona ton. Najważniejszym olejem roślinnym pozostaje olej palmowy, stanowiący 35,7% światowej produkcji, następnie olej sojowy oraz rzepakowy. Te trzy rodzaje olejów stanowiły ponad 78% globalnej produkcji olejów roślinnych w analizowanym okresie [71-72]. Jako plastyfikatory do PVC wykorzystuje się najczęściej olej sojowy [14], a także olej

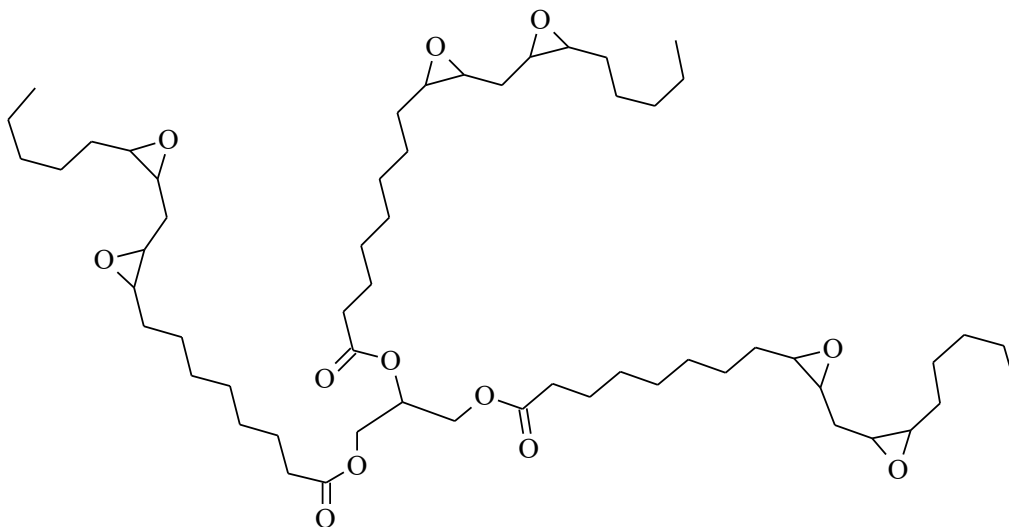
słonecznikowy, rycynowy czy tungowy i wiele innych [61, 73]. Oleje roślinne składają się głównie z trójglicerydów czyli estrów glicerolu i kwasów tłuszczowych. Kwasy tłuszczowe są produktem hydrolizy trójglicerydów. Zawierają w swojej strukturze od 16 do 18 atomów węgla, oraz od 0 do 3 wiązań podwójnych [74]. Struktury chemiczne wybranych kwasów tłuszczowych przedstawiono na rysunku 11.



Rysunek 11: Struktury chemiczne kilku podstawowych kwasów tłuszczowych, wykorzystywanych w przemyśle

Problemem zastosowania olejów roślinnych jako plastyfikatorów jest ograniczona kompatybilność z PVC, co wymaga ich modyfikacji przed zastosowaniem, np. poprzez epoksydację wiązań podwójnych w kwasach tłuszczowych. Otrzymane grupy epoksydowe nie tylko zwiększają polarność plastyfikatora, czym przyczyniają się do poprawy kompatybilności z PVC, ale także mogą wiązać chlorowodór (HCl) wydzielający się podczas degradacji termicznej tego polimeru (m.in. w trakcie przetwórstwa), co zwiększa stabilność termiczną tworzywa [75]. Przykładem takiego plastyfikatora jest epoksydowany olej słonecznikowy, który zwiększa stabilność termiczną PVC oraz zmniejsza migrację i ekstrakcję plastyfikatora. Jest to plastyfikator drugorzędowy, pozwalający zastąpić do 25 %mas. głównego plastyfikatora, takiego jak DEHP [76-77]. Najczęściej wykorzystywanym plastyfikatorem na bazie epoksydowanych olejów roślinnych jest epoksydowany olej sojowy (ESBO) [78], spełniający jednocześnie rolę stabilizatora termicznego w mieszkach PVC [79]. Istnieją badania naukowe [80], w których udowodniono, że ESBO stosowany jako plastyfikator w ilości 30-50 %mas. wykazywał dobrą kompatybilność z PVC, przy czym już 1-2 %mas. w mieszaninie wystarczyło do wykorzystania tego związku jako stabilizator termiczny. ESBO nie ma ściśle określonej struktury chemicznej, lecz jest mieszaniną kilku związków. Rysunek 12 przedstawia

strukturę epoksydowanego trójglicerydu kwasu linolowego, będącego jednym z głównych składników ESBO.



Rysunek 12: Struktura chemiczna trójglicerydu kwasu linolowego, głównego składnika oleju sojowego, poddanego procesowi epoksydacji

2.2. Dimeryzowane kwasy tłuszczowe

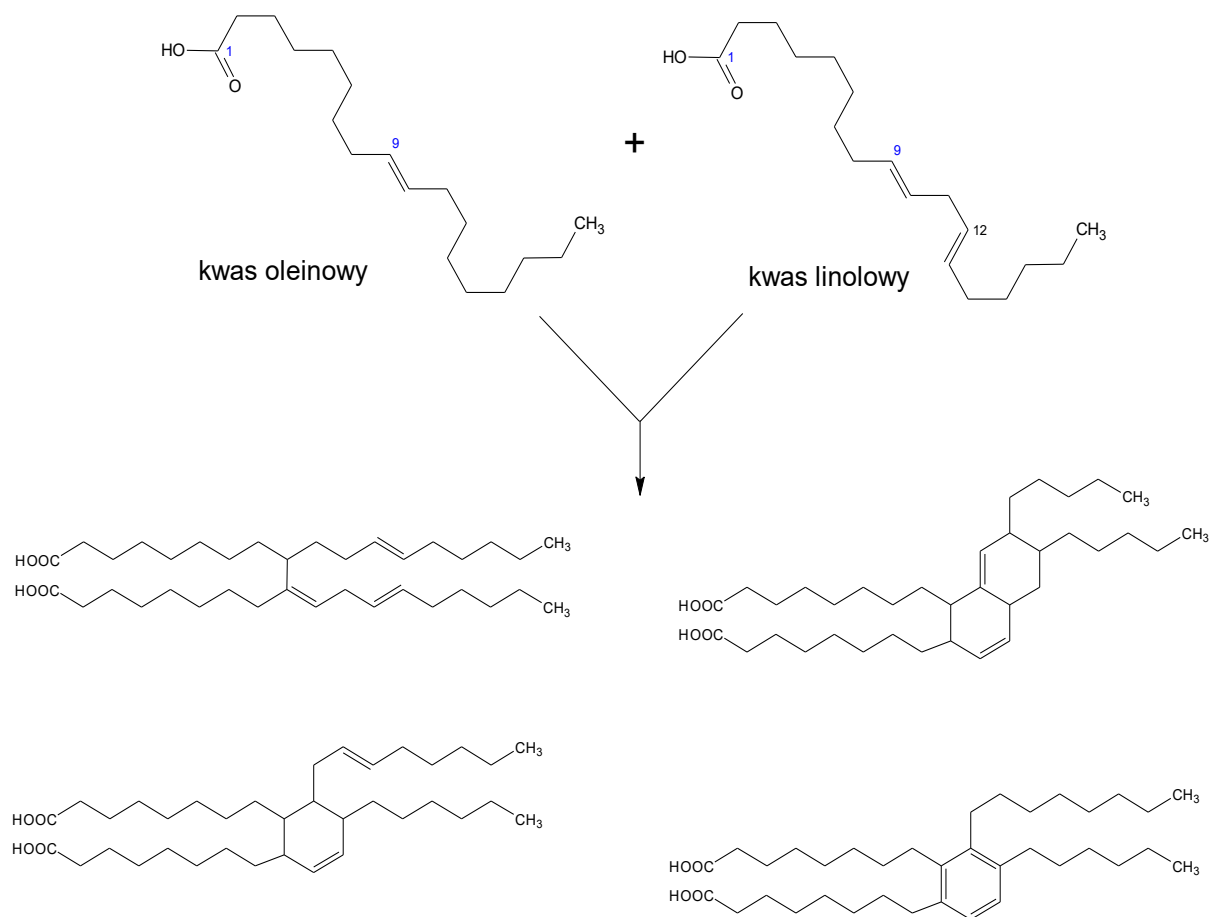
2.2.1. Światowa produkcja i otrzymywanie

Dimeryzowane kwasy tłuszczowe (DFA) zwane również C36, ze względu na obecność 36 atomów węgla w strukturze związku, powstają w procesie dimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych, najczęściej kwasu oleinowego i linolowego. DFA są z natury nietoksyczne i stanowią przezroczystą, lepką ciecz o żółtawym zabarwieniu [81].

Według raportu Maximize Market Research, wartość globalnego rynku DFA w 2024 roku wyniosła 2,51 miliarda dolarów amerykańskich (USD). Prognozuje się, że do 2032 roku osiągnie ona 4,15 miliarda USD, co oznacza średnioroczny wzrost (CAGR) na poziomie 6,47% w latach 2025–2032 [82]. Z kolei firma badawcza IMARC Group szacuje, że w 2024 roku rynek osiągnął wartość 2,9 miliarda USD, a do 2033 roku wzrośnie do 5,0 miliarda USD, przy średniorocznym tempie wzrostu 6,2% [83]. Kluczowymi producentami DFA są takie firmy jak m.in. *BASF*, *Emery Oleochemicals* czy też *Croda International* którego dział bio-przemysłowy, obejmujący produkcję DFA przejęła w grudniu 2021r. amerykańska spółka *Cargill*, kluczowy producent m.in. na polskim rynku [84].

Synteza DFA to reakcja Dielsa-Aldera co najmniej dwóch nienasyconych kwasów tłuszczowych (np. oleinowego i linolowego, zawierających 18 atomów węgla) z katalizatorem kwasowym [85]. Jedną z pierwszych firm, która opatentowała otrzymywanie DFA była *Emery Industries*, która w 1948 r. zaproponowała metodę termiczną z użyciem pary pod ciśnieniem.

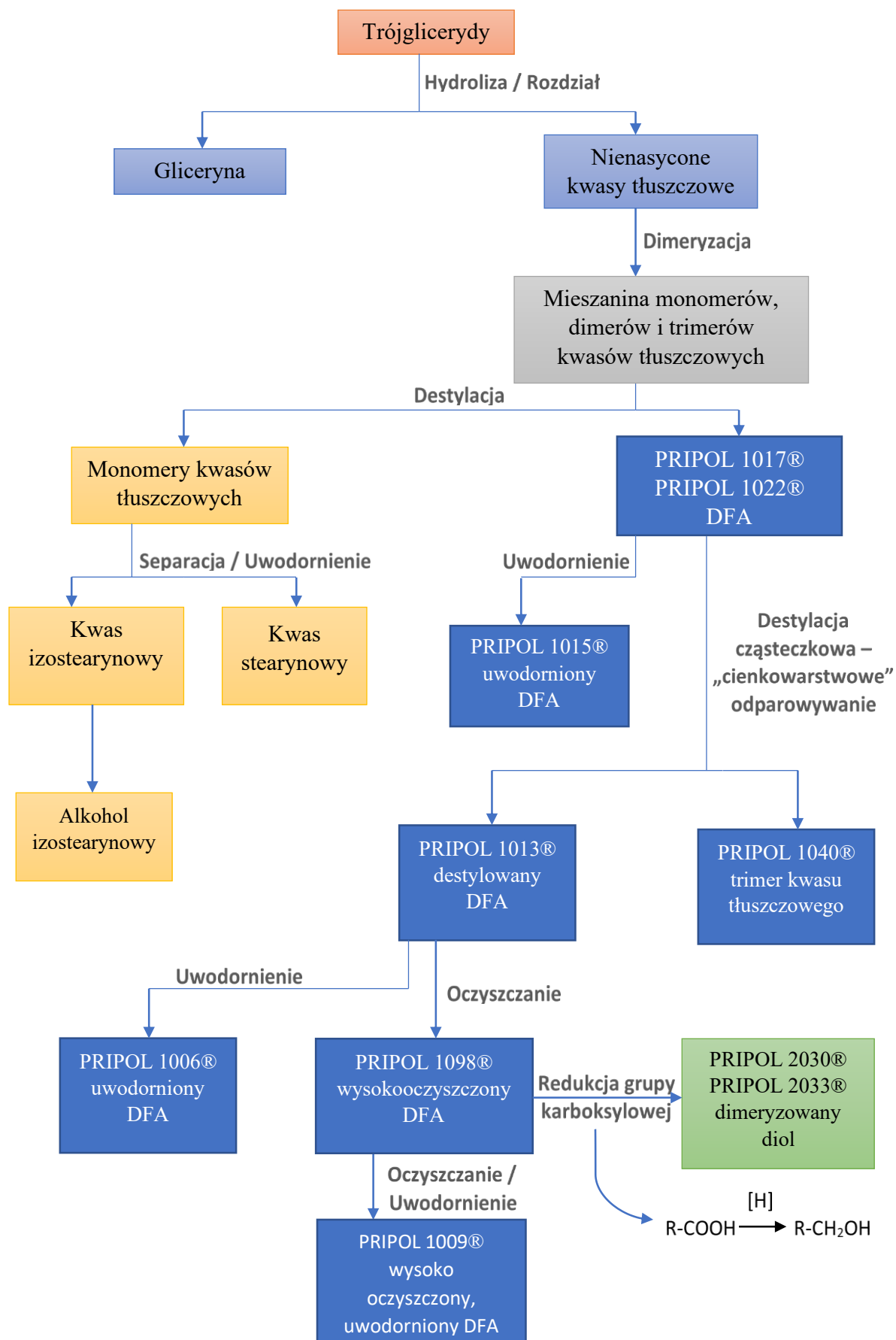
Od lat 50. XX w. w przemyśle stosuje się metodę wysokotemperaturową katalizowaną glinką (ang. *clay*) [86]. Na ten proces składa się izomeryzacja prowadząca do sprzężenia wiązań podwójnych, a następnie reakcja Dielsa–Aldera, w wyniku której powstaje mieszanina monomerów, dimerów i trimerów kwasów tłuszczowych o strukturach liniowych, cyklicznych i aromatycznych [87]. Rysunek 13 przedstawia reakcję otrzymywania DFA oraz przykłady powstających produktów.



Rysunek 13: Otrzymywanie mieszaniny DFA z udziałem wybranych nienasyconych kwasów tłuszczowych

Proces dimeryzacji można też prowadzić z zastosowaniem katalizatorów enzymatycznych, nadtlenków, superkwasów, za pomocą światła UV lub termicznie, jednak najczęściej wykorzystuje się katalizator glinkowy. Reakcja dimeryzacji rozpoczyna się w temperaturze 180 °C, a maksymalna konwersja zachodzi w zakresie 200–260 °C przy ciśnieniu 5–11 atm. Proces trwa od 2 do 4h, a mieszaninę nieustannie miesza się, aby utrzymać katalizator w zawiesinie. Można stosować wszystkie powszechnie dostępne glinki jako katalizatory, takie jak kaolinit, bentonit, hektorit i haloizyt, przy czym preferowany jest montmorylonit [88]. Zastosowanie takich katalizatorów pozwala uzyskać 63–73% kwasów w postaci dimerów i trimerów [89]. Po zakończeniu syntezy i ostudzeniu, mieszaninę monomerów, oddziela się od dimerów i trimerów przez destylację cząsteczkową, a katalizator

– glinkę, usuwa się przez filtrację. W pierwszym etapie destylacji usuwane są monomery z mieszaniny produktów. Większość z nich to nie tylko nieprzereagowane liniowe nienasycone kwasy tłuszczowe, ale również rozgałęzione izokwasy, najczęściej kwas izostearynowy. Ten ciekły kwas jest odporny na utlenianie, dzięki czemu stanowi cenny produkt rynkowy, którego zużycie i zapotrzebowanie stale wzrasta [90]. DFA można oddzielić od trimerów przez odparowanie, za pomocą specjalnego, „cienkowarstwowego odparowywania z wycieraniem warstwy” (ang. *evaporating on a wipe-film basis*) w warunkach wysokiej próżni. Proces polega na rozsmarowywaniu cieczy w cienką warstwę, przy krótkim kontakcie z wysoką temperaturą, co ułatwia odparowywanie. Jest to zaawansowana metoda separacji termicznej mieszaniny substancji o wysokich masach cząsteczkowych, dużej lepkości i wrażliwości na temperaturę. [91-92]. Na rynku dostępne są różne komercyjne formy dimerów i trimerów kwasów tłuszczowych, ponieważ istnieje wiele zastosowań tych produktów. Rodzaj użytych kwasów tłuszczowych prowadzi do uzyskania innych mieszanin o różnym stosunku masowym produktów jednak niemal wszystkie posiadają użyteczne właściwości [93]. Trimery i produkty o wyższej masie cząsteczkowej są stosowane jako dodatki do amidoamin, używanych jako utwardzacze żywic epoksydowych [90]. Producenci DFA często nadają produktom różne nazwy handlowe, aby ułatwić ich identyfikację. Firma *Cargill* posiada w swoim portfolio produktowym całą serię różnych DFA o nazwie PRIPOL™. Można tam znaleźć zarówno uwodorniony, nasycony DFA - PRIPOL 1006®, jak i wysokooczyszczony PRIPOL 1009® lub PRIPOL 1010®. Redukcja grupy karboksylowej doprowadziła z kolei do otrzymania długołańcuchowych, alifatycznych dioli, np. PRIPOL 2030® [94-96]. Na rysunku 14 przedstawiono schemat otrzymywania wybranych DFA, monomerów, trimerów i długołańcuchowych, alifatycznych dioli. Zgodnie z raportem firmy *Imarc*, na rynku dominuje destylowany i oczyszczony DFA, ze względu na wysoką czystość i stabilną jakość, co czyni go preferowanym wyborem w różnych zastosowaniach przemysłowych [83].



Rysunek 14: Schemat otrzymywania DFA i pochodnych z olejów roślinnych [97]

2.2.2. Zastosowanie

DFA to oleiste, związki o wysokiej masie cząsteczkowej i ciekłym stanie skupienia w temperaturze pokojowej. Cechują się cykliczną strukturą oraz różnorodnością izomerów, przez co osiągają lepkości rzędu 2-3 mPa·s w temperaturze 40 °C [84]. Dzięki temu DFA nadają się do szerokiego zakresu zastosowań przemysłowych [88]. Najczęściej wykorzystywane są destylowane i oczyszczone DFA, które znajdują szerokie zastosowanie w produkcji klejów, farb i powłok, smarów oraz żywic poliamidowych. Mimo, że w przemyśle użytecznym produktem jest również DFA poddany jedynie wstępnemu oczyszczaniu, to destylowany DFA charakteryzuje się lepszymi właściwościami użytkowymi, takimi jak doskonała przyczepność, zwiększona odporność chemiczna i dobra stabilność termiczna, co czyni go idealnym wyborem w zastosowaniach, w których istotnym parametrem jest trwałość produktu [83]. Generalnie DFA znajdują zastosowanie do produkcji poliuretanów, żywic poliamidowych, poliestrów, żywic alkidowych, a wykorzystuje się je w środkach smarnych, klejach, elastomerach i innych [82-83, 85, 88, 90].

a) Poliamidy

DFA znalazły największe zastosowanie w produkcji poliamidów. Takie związki otrzymane z DFA mają doskonałe właściwości użytkowe, takie jak: wysoka wytrzymałość, trwałość, odporność chemiczna oraz stabilność termiczna, co czyni je idealnymi do zastosowań takich jak m.in. części samochodowe, powłoki przemysłowe i izolacje elektryczne [83]. Ponadto poliamidy na bazie DFA charakteryzują się niską krystalicznością, właściwościami zmiękczałymi, doskonałą przyczepnością oraz hydrofobowością [88, 98]. Reakcja kondensacji DFA z oleju talowego z poliaminami etylenowymi, takimi jak dietylenotriamina lub trietylenotetramina, prowadzi do otrzymania niskocząsteczkowych poliamidów (PA) na bazie DFA (1000–2000 g/mol) [99]. Położenie oraz ilość grup amidowych oraz długość łańcucha decydują o charakterze krystaliczności, co ma istotny wpływ na wytrzymałość i odporność cieplną poliamidów na bazie DFA. Zastosowanie DFA z 34 atomami węgla pomiędzy grupami karboksylowymi pozwala otrzymać PA, którego temperatura mięknienia jest znacznie niższa niż temperatura topnienia typowych PA, takich jak nylon 6 (PA 6). Dodatkowo, ponieważ dimery zawierają różnorodne struktury jedno- i dwucykliczne, jak również niecykliczne, zdolność do tworzenia dużych struktur krystalicznych jest niewielka [90].

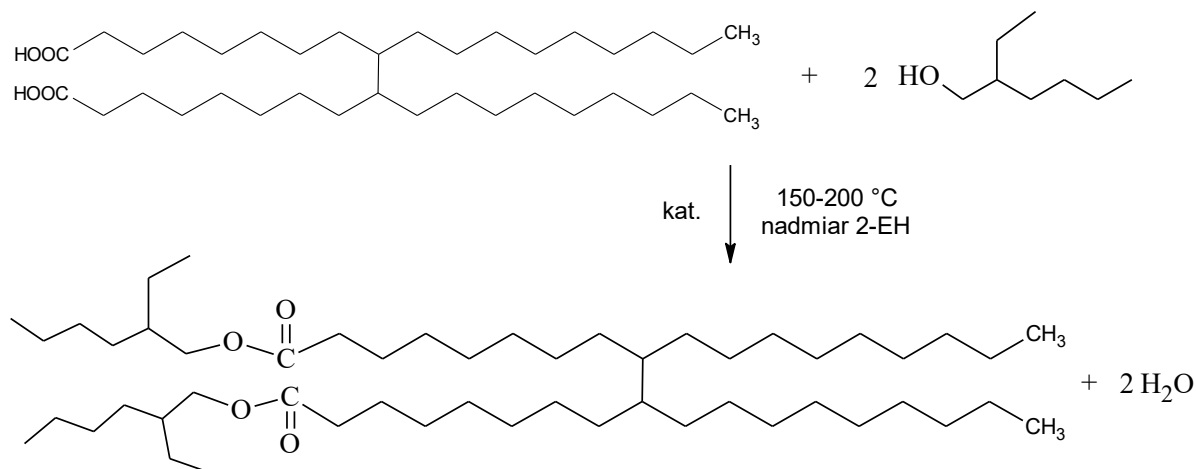
b) Poliestry i estry

Poliestry DFA są syntezowane w reakcji kondensacji DFA z wybranymi diolami, np. glikolem etylenowym. Takie produkty wykazują doskonałe właściwości mechaniczne,

wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości, a także zwiększoną rozciągliwość i odporność na zginanie [100-101]. Prace badawcze Bajpai i innych wskazują na możliwość ich wykorzystywania jako plastyfikatory o niższej lotności i większej odporności na ekstrakcję rozpuszczalnikową niż tradycyjne plastyfikatory monomeryczne [102]. Wykorzystuje się je np. jako plastyfikatory poli(tereftalanu etylenu) [103]. Istnieją również badania potwierdzające, że poliestry DFA mogą stanowić pierwszorzędowy plastyfikator do PVC. Estrы kwasów DFA z polioksyetylenami poprawiają kompatybilność z PVC oraz obniżają T_g , co przekłada się na zwiększoną elastyczność materiału. Zwiększenie liczby jednostek oksyetylenowych w cząsteczce estru skutkuje lepszymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi PVC [78]. Poliestry DFA znajdują również zastosowanie jako niejonowe środki powierzchniowo czynne, otrzymane np. w reakcji DFA z poli(glikolem etylenowym) [104]. Na bazie poliestrów DFA produkuje się także kleje o specyficznych właściwościach klejenia pod wpływem nacisku (ang. *pressure-sensitive adhesives*). Są to kleje, które trwale przylegają do różnych powierzchni poprzez dociśnięcie – bez potrzeby podgrzewania, reakcji chemicznej czy utwardzania. Badania wykazały, że spośród kilku różnych badanych poliestrów tylko ten na bazie DFA wykazywał takie zastosowanie. Wykorzystanie tego rodzaju kleju zmniejsza zużycie rozpuszczalników organicznych i czyni materiał w pełni odnawialnym, a proces jego wytwarzania staje się prosty i przyjazny środowisku [105].

W przemyśle wykorzystuje się także estrы DFA, znajdujące zastosowanie jako biodegradowalne i przyjazne dla środowiska środki smarne, tzn. ciekłe biosmary, nadające się do zastosowań w niskich temperaturach. Uwodorniony DFA w reakcji z wybranym alkoholem, takim jak butanol, oktanol, heksanol lub 2-EH, który był dozowany w nadmiarze, prowadził do otrzymania diestru o doskonałych właściwościach płynięcia w niskich temperaturach i wysokiej lepkości, co wskazuje na ich duży potencjał jako ciekły biosmar. Takie produkty mogą być stosowane w maszynach i urządzeniach pracujących w niskich temperaturach [106]. Badania potwierdziły także, że ester DFA (C_{36}) i 2-EH stanowi olej bazowy w formułacji ciekłych biosmarów. Rysunek 15 przedstawia schemat otrzymywania tego diestru. Wykazywał on właściwości poprawiające lepkość, w porównaniu z komercyjnie dostępnym olejem bazowym, takim jak polialfaolefiny czy olej słonecznikowy zawierający podwyższony poziom kwasu oleinowego [107]. Diestry alifatycznych alkoholi rozgałęzionych wykazywały wyższą stabilność oksydacyjną i niższą temperaturę płynięcia niż z alkoholi liniowych. Diestry DFA wykazywały również wysoki punkt zapłonu, stabilność termiczną i właściwości lepkościowo-temperaturowe. Doskonałe właściwości smarne estrów DFA wskazują na ich potencjał do

stosowania jako olej wykorzystywany w płynach do obróbki metali, hydraulice i zastosowaniach jako ciekły środek smarny w niskich temperaturach [85].



Rysunek 15: Schemat syntezy estru wybranego DFA i 2-EH [106-107]

c) Poliuretany

Na bazie DFA otrzymuje się również poliuretany (PU). Obecność długich łańcuchów alifatycznych nadaje im wysoki połysk i elastyczność. Utwardzony materiał PU na bazie DFA wykazuje doskonałą gładkość powierzchni oraz większe wydłużenie niż PU wykonany z innych surowców. Powłoki PU na bazie DFA cechują się znakomitą wytrzymałością na uderzenia, odpornością chemiczną i rozpuszczalnikową [85, 108]. DFA może być również stosowany do produkcji materiałów izolacyjnych metodą bezizocyjanianową, tj. do wytwarzania mikrokomórkowej pianki PU wytwarzanej z CO₂ metodą rozdmuchiwania [109]. Z udziałem DFA otrzymuje się również powłoki PU utwardzane światłem UV, wykazujące się hydrofobowością [110], powłoki do wykańczania i powlekania drewna [111] czy wodne dyspersje PU wykazujące właściwości samonaprawiające pod wpływem mikrofal [112]. Głównym składnikiem wykorzystywanym do syntezy PU są diizocyjaniany. DFA jest doskonałym surowcem do syntezy alternatywnych diizocyjanianów, a diizocyjanian otrzymany z jego udziałem określa się mianem „oparty na surowcach bio” i jest on znany jako dimeryzowany kwas diizocyjannianowy. Został skomercjalizowany przez firmę Henkel Corporation oraz General Mills Co [85, 113].

2.3. Poli(chlorek winylu)

Polimeryzacja chlorku winylu jest typową polimeryzacją wolnorodnikową, w której wyróżnić można trzy reakcje elementarne: inicjację, propagację i terminację łańcucha. Kinetyka polimeryzacji zależy od wielu czynników, m.in. od metody polimeryzacji, do których

zalicza się metodę suspensyjną, emulsyjną i w masie. PVC otrzymywany metodą suspensyjną, wykorzystuje się zazwyczaj do tworzenia *dry-blend* (suchych mieszanek) PVC, z kolei z emulsyjnego PVC wytwarza się pasty lub plastizole. PVC otrzymywany metodą w masie, jest najczystszy produktem i dlatego jest wykorzystywany w zastosowaniach medycznych. Plastyfikowany PVC jest najczęściej przetwarzany poprzez formowanie wtryskowe, wytłaczanie lub kalandrowanie. Tworzenie formułacji PVC ułatwia przetwarzanie, pozwala na uzyskanie odpowiednich produktów końcowych oraz obniża cenę. Większość formułacji PVC to złożone układy wieloskładnikowe, w których stosuje się różne dodatki, a ich interakcja z polimerem to złożony proces, który przynajmniej częściowo jest uzależniony od struktury samego PVC [6, 114].

Przydatność do poszczególnych technik przetwórstwa PVC w ogromnym stopniu determinuje morfologia jego ziarna. Handlowe gatunki PVC charakteryzują się M_w w przedziale 50 000-200 000, jednak w praktyce do ich charakterystyki zamiast M_w wykorzystuje się raczej stałą Fikentschera, nazywaną też liczbą K. Wiąże się ona z lepkością roztworu polimeru w cykloheksanonie. Dla PVC suspensyjnego, K przyjmuje wartości od 52 do nawet 72 i odnosi się do mniejszych wartości M_w . Z kolei dla PVC emulsyjnego, K przyjmuje wartości od 68 do 80, co wiąże się z wyższymi wartościami M_w [115].

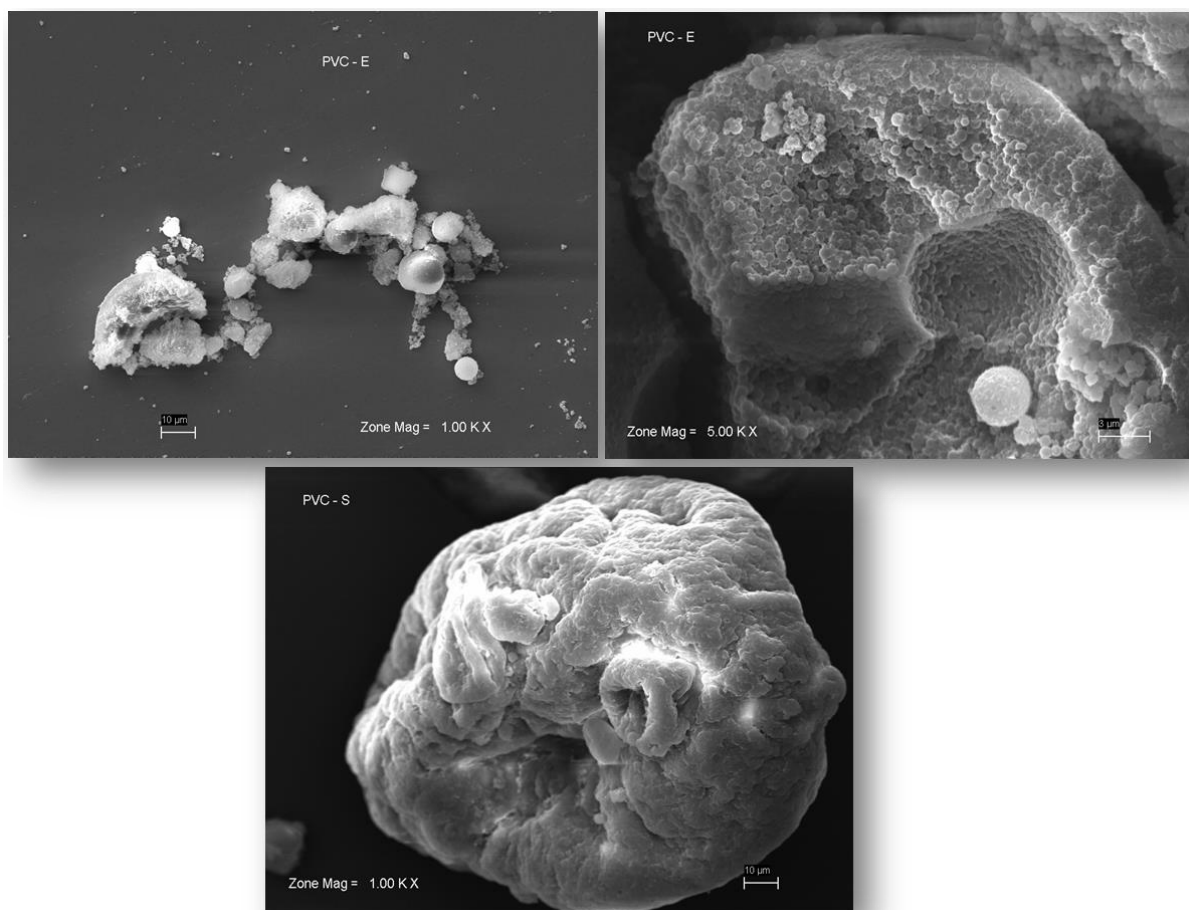
2.3.1. Dry-blendy PVC

Dry-blenda to proszkowa mieszanka PVC suspensyjnego (PVC-S) z dodatkami (plastyfikatorami, stabilizatorami, wypełniaczami), przygotowywana na sucho. Budowa ziaren PVC-S charakteryzuje się złożoną, wielopoziomową strukturą będącą wynikiem składu chemicznego suspensji, stopnia konwersji oraz temperatury, budowy reaktora i szybkości mieszania. Ziarna te mogą być jedno- i wielokomórkowe o porach otwartych i zamkniętych, z otoczką lub bez niej oraz nieporowate, szkliste [116]. PVC-S oraz dodatki umieszcza się w komorze mieszającej i poddaje działaniu ciepła oraz ścinania. Kolejne etapy tworzenia dry-blend można obserwować na podstawie zmian momentu obrotowego. Początkowo wraz z wypełnieniem mieszalnika wzrasta moment obrotowy, który generuje wzrost temperatury. Wraz z dalszym mieszaniem i ogrzewaniem, cząstki PVC są ścinane, a lepkość maleje osiągając pierwsze minimum. Następnie dodany plastyfikator powoduje pęcznienie cząstek PVC, które zwiększają swoją średnicę, a moment obrotowy wzrasta. W tym momencie zaczyna się tworzenie dry-blendy, granice między cząstkami zanikają, a aglomeraty rozpadają się i mieszają z fazą stopionego PVC. Gdy większość cząstek ulegnie homogenizacji, moment osiąga drugie maksimum, co oznacza, że masa PVC tworzy jednorodny żel z całkowicie splątanymi

łańcuchami polimerowymi. Ten moment oznacza zakończenie plastyfikacji, od którego zaczynają się kształtować właściwości fizyczne tworzywa. Jeżeli mieszanie jest kontynuowane, temperatura próbki wzrasta, moment maleje do drugiego minimum, które wskazuje optymalny czas mieszania, często nazywany czasem plastyfikacji. Jest on uzależniony od plastyfikatora. Bardzo długi czas plastyfikacji lub tłusta powierzchnia dry-blendy świadczy o braku kompatybilności plastyfikatora z PVC. Temperatura przetwarzania mieści się w zakresie 80-120 °C. Tak przygotowana mieszanka może trafić do wylączarki dwuślimakowej, gdzie ruch obrotowy oraz posuwisto-zwrotny ślimaka kieruje masę mieszanki przez kolejne strefy grzewcze, a temperatura w każdej z nich wzrasta od około 140 °C w strefie podawania (pierwszej strefie), do 170-190 °C, a czasem nawet 200 °C w ostatniej strefie. Na końcu wylączarki znajduje się śruba wylotowa, kierująca otrzymaną, uplastycznioną nitkę do wanny chłodzącej oraz granulatora. W porównaniu z otrzymywaniem past, proces przygotowania dry-blend PVC jest szybszy, a koszty produkcji niższe. PVC suspensyjny wykorzystuje się głównie w budownictwie (55% zastosowania), w rurach, profilach okiennych, ale także w elektrotechnice (10%) jako izolacje kabli oraz w mniejszych ilościach do wytwarzania podeszw obuwia czy w medycynie (cewniki, dreny, worki na krew) [114-117].

2.3.2. Pasty PVC

Do otrzymywania past PVC wykorzystuje się PVC emulsyjny o niskiej porowatości i wielkości cząstek rzędu 0,2 μm . Cechy te zasadniczo różnią się w stosunku do PVC suspensyjnego, dla którego cząstki polimeru są znacznie większe: 50–250 μm , a ponadto cechują się znaczną porowatością. Różnicę w budowie cząstek PVC emulsyjnego oraz suspensyjnego można zobaczyć za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), co przedstawia rysunek 16. W celu bezpośredniego porównania wielkości i wyglądu obu rodzajów PVC, badając pierwszy z wymienionych należy zastosować co najmniej 5-krotnie większego przybliżenia.



Rysunek 16: Porównanie wyglądu i wielkości cząsteczek PVC emulsyjnego i suspensyjnego pod mikroskopem SEM [118]

Pasta PVC bezpośrednio po przygotowaniu ma płynną postać i przetwarza się ją w wyższej temperaturze (160 – 180 °C) niż w przypadku dry-blend PVC. W konsekwencji jest to droższa metoda, ale umożliwiająca precyzyjne formowanie i zapewniająca dobre właściwości estetyczne. Pasty PVC umożliwiają też otrzymywanie produktów w takich procesach jak: odlewanie rotacyjne, powlekanie, zanurzeniowe formowanie oraz aplikacje spienione [114, 119].

Przygotowanie past polega na dozowaniu do mieszalnika surowców w następującej kolejności: plastyfikator, ciekły stabilizator i środki uniepalniające, które należy dokładnie ze sobą wymieszać, a następnie do takiej kompozycji wprowadza się PVC. Bardzo ważnym jest, aby PVC emulsyjny dokładnie rozprowadzić w mieszaninie ciekłych składników. Następnie dodaje się stałe napełniacze, np. kredę, oraz barwniki i pigmenty. Na tym etapie nie można dopuścić do przegrzania, które mogłoby zainicjować żelowanie próbki. W kolejnym kroku należy przeprowadzić odpowietrzanie, które pozwala uzyskać jednorodny film, pozbawiony porów. Pominięcie tego etapu przyczynia się do powstania produktu o dużo mniejszej wytrzymałości mechanicznej. Równie istotnym elementem przygotowania próbki jest

walcowanie, podczas którego mieszanka staje się bardziej jednorodna. Dochodzi wtedy do wstępnego żelowania, co pozwala na uzyskanie produktu o większej elastyczności i lepszych parametrach wytrzymałościowych. Podczas właściwego etapu powlekania na walcach, na papier nośnikowy nakłada się zazwyczaj trzy warstwy pasty. Po nałożeniu każdej warstwy produkt trafia do tunelu suszącego, w którym panuje temperatura 140–200 °C. To w nich zachodzi zasadniczy proces żelowania plastizolu, na skutek dostarczonego ciepła. Istotnym jest także zastosowanie wyciągu oparów plastyfikatora z tunelu suszącego, który zapobiegnie jego opadaniu na warstwę świeżo zżelowanego wyrobu. Żelowanie przebiega w kilku etapach, w zależności od szybkości rozpuszczania się cząstek PVC, a wraz ze wzrostem stężenia plastyfikatora konieczny jest wyższy wzrost temperatury [117-118, 120]. PVC emulsyjny jest przeznaczony głównie (90%) do sporządzania past, za pomocą których wytwarza się wyroby powlekane, takie jak sztuczna skóra i wykładziny. Ponadto pasty służą też do tworzenia powłok otrzymanych metodami maczania czy odlewania [115].

3. Cel i zakres pracy

Kiedy w 2005 r. na mocy dyrektywy 2005/84/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 14 grudnia, UE podjęła konkretne kroki zmierzające do ograniczenia wykorzystywania wybranych ftalanów jako plastifikatorów do PVC w zabawkach dla dzieci, stało się jasne, że ta decyzja będzie stanowiła fundament dla późniejszych działań ECHA w zakresie regulacji stosowania tych substancji [121]. Ftalany, których udziały w europejskim rynku plastifikatorów w tamtym okresie stanowiły blisko 90% z czasem zostały częściowo wyparte przez inne grupy związków [15]. Grupa Azoty Kędzierzyn w 2015 r. oficjalnie uruchomiła instalację pierwszego „nieftalanowego” plastifikatora DEHT, a w 2018 r. zakończyła sprzedaż DEHP. Jako jeden z kluczowych producentów na rynku europejskim rozpoczęła intensywne badania nad możliwością wprowadzenia do portfolio kolejnych plastifikatorów o specjalistycznych właściwościach, nadających się do konkretnych zastosowań [16]. Szczególnym wyzwaniem stawianym plastifikatorom jest ograniczenie migracji oraz zwiększenie odporności na działanie rozpuszczalników zarówno o charakterze polarnym, jak i niepolarnym.

Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. w swojej strategii na lata 2021-2030 zobowiązała się do realizacji strategicznego projektu pod nazwą „Zielone Azoty”. Celem programu jest m.in. dywersyfikacja oferty poprzez wdrożenie nowych produktów przyjaznych dla środowiska naturalnego i neutralnych klimatycznie [17]. Dodatkowo pandemia COVID-19, a w konsekwencji zerwanie łańcuchów dostaw, a także dynamicznie zmieniające się ceny kluczowych surowców, takich jak ropa naftowa czy gaz ziemny doprowadziły do próby otrzymania plastifikatora opartego na surowcach odnawialnych, na bazie olejów roślinnych. Wybuch wojny w Ukrainie oraz kryzys surowcowy (2022 r.), które miały miejsce już po rozpoczęciu pracy doktorskiej (2021 r.) tylko potwierdziły konieczność szybkiego dostosowywania się przemysłu chemicznego i przetwórstwa tworzyw sztucznych do aktualnej sytuacji rynkowej. Niestety, te wydarzenia przyczyniły się także do gwałtownego wzrostu cen olejów roślinnych. Ukraina i Rosja były ich znaczącymi dostawcami. Pierwszy z wymienionych krajów zapewniał ponad połowę światowego zapotrzebowania na olej słonecznikowy i jego nasiona [122].

Celem pracy doktorskiej było opracowanie nowego, specjalistycznego plastifikatora do PVC, opartego o surowiec odnawialny, jakim jest DFA oraz produkty wytwarzane na instalacjach OXO Grupy Azoty Kędzierzyn, głównie 2-EH.

W momencie rozpoczęcia badań projektowych Spółka planowała wybudować instalację glikolu neopentylowego (NPG), a inny glikol – TEG, miał być szeroko wykorzystywany do produkcji innych użytecznych związków chemicznych. Dlatego planując prace badawcze, uwzględniono wykorzystanie w syntezach tych glikoli. Ze względu na wysoce niepolarny charakter olejów roślinnych, od początku do syntezy oprócz DFA, planowano wykorzystać także inne kwasy dikarboksylowe (przede wszystkim ADA), które poprawiłby kompatybilność pomiędzy otrzymywanym plastyfikatorem, a cząsteczką polimeru. ADA jest zamawiany przez Grupę Azoty Kędzierzyn i wykorzystywany do produkcji DOA, innego plastyfikatora znajdującego się w portfolio zakupowym Spółki. Jednocześnie ADA co raz częściej jest wytwarzany z biomasy, za pomocą metod chemicznych lub biologicznych, co pozwoliłoby zachować odnawialny charakter głównych surowców, w oparciu o które byłby wytwarzany nowy plastyfikator [123-124].

Pierwszy etap pracy doktorskiej obejmował syntezy nowego plastyfikatora, który miał być produktem o możliwie jasnej barwie, stabilnym w czasie przechowywania. Zastosowanie dwóch różnych kwasów (DFA i ADA) oraz glikolu, prowadziło do otrzymania oligoestru, którego końce łańcucha zabezpieczono monofunkcyjnym alkoholem – 2-EH.

W drugim etapie, metodą wylewania z roztworu w tetrahydrofuranie (THF) otrzymywano folie PVC plastyfikowane otrzymanymi w pierwszym etapie oligoestrami. Tę metodę wykorzystano jako wstępną ocenę oszacowania kompatybilności oligoestru z PVC i sprawdzenia możliwości wykorzystania danego produktu jako plastyfikatora do PVC. Na podstawie tej metody trudno jednoznacznie określić czy produkt będzie spełniał wszystkie cechy dobrego plastyfikatora, ale pozwala ona na szybkie wyeliminowanie tych produktów, które nie posiadają podstawowych właściwości plastyfikatorów do PVC. W oparciu o te badania, modyfikowano kolejne syntezy oligoestrów, zmieniając skład ilościowy i jakościowy oraz sposób prowadzenia syntezy.

Trzeci etap pracy doktorskiej polegał na uplastycznieniu PVC z wytypowanymi plastyfikatorami. Zrealizowano to na dwa sposoby przez:

- a) otrzymywanie suchych mieszanek (tzw. dry-blend) z udziałem PVC suspensyjnego,
- b) otrzymywanie past z wykorzystaniem PVC emulsyjnego.

Czwarty etap pracy stanowił badanie wybranych właściwości mechanicznych i fizykochemicznych (właściwości termiczne, badania migracji i odporności na wybrane rozpuszczalniki) otrzymanych tworzyw, wykonanych każdą z metod.

Ostatni etap badań obejmował oszacowanie możliwości produkcji wybranego plastyfikatora w skali ćwierć-technicznej. W efekcie tych badań sporządzono prosty schemat technologiczny instalacji przemysłowej oraz wykonano ogólną analizę ekonomiki procesu poprzez oszacowanie kosztów produkcji nowego plastyfikatora. Na tej podstawie Zarząd Spółki może podjąć decyzję dotyczącą ewentualnego rozpoczęcia produkcji w skali przemysłowej i włączenia nowego oligoestru do swojego portfolio zakupowego.

4. Część eksperymentalna

4.1. Odczynniki

Odczynniki do syntez: kwas adypinowy (> 99%, Chempur); glikol trietylenowy ($\geq 99,6\%$, Merck); Pripol[®] 1006 (P1006) (Cargill Polska, wcześniej Croda), mieszanina 96% uwodornionego dimeryzowanego kwasu tłuszczowego, maksimum 4% trimeru i 0,2% monomeru; Pripol[®] 1009 (P1009) (Cargill Polska), mieszanina 98,7% uwodornionego dimeryzowanego kwasu tłuszczowego, maksimum 1% trimeru i 0,1% monomeru; Pripol[®] 1010 (P1010) (Cargill Polska), mieszanina 98% dimeryzowanego kwasu tłuszczowego, maksimum 2% trimeru i 0,2% monomeru; Pripol[®] 1027 (P1027) (Cargill Polska), mieszanina 80% dimeryzowanego kwasu tłuszczowego, maksimum 19% trimeru i 2% monomeru; 2-etyloheksanol ($\geq 99,7\%$, Grupa Azoty Kędzierzyn S.A.); Fascat[®] 4100 – katalizator, poli(kwas monobutylocyny) (PMC Organometallix); tlenek di(n-butylocyny) (DBTO) (Songwon Industrial Co. Ltd.); glikol neopentylowy (NPG) ($\geq 99,2\%$, Sigma Aldrich); glikol etylenowy (EG) ($\geq 99\%$, Avantor Performance Materials Poland S.A.); 3-metylo-1,5-pentanodiol (MPD) (Kuraray); glikol dietylenowy (DEG) ($\geq 99\%$, VWR); glikol propylenowy (PG) (Chempur); kwas tereftalowy (TPA) (PKN Orlen S.A.), octan cynku - katalizator ($\geq 99,9\%$, Sigma Aldrich); kwas bursztynowy (SAD) (Will & Co B.V., odmiana bio); kwas sebacynowy (SA) ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich); trimetylolopropan (TMP) (Grupa Azoty S.A.); nadtlenek wodoru 60% r-r wodny (Grupa Azoty S.A.); gaz inertny: azot 5,0 (Linde).

Odczynniki i plastyfikatory do metody wylewania folii oraz dry-blend PVC: PVC suspensyjny S-70 (PVC-S), (Anwil S.A.); PVC emulsyjny (PVC-E), (Vinnolit); stabilizator termiczny Baeropan R 8890 KA/2 (Baerlocher); węglan wapnia (Kreda Extra, Piotrowice Sp. z o.o.); tetrahydrofuran (THF) ($\geq 99,5\%$, Sigma Aldrich); Oxoviflex[™] (DEHT, tereftalan bis(2-etyloheksylu)) ($\geq 99,5\%$, Grupa Azoty Kędzierzyn S.A.).

Odczynniki do badania właściwości plastyfikatorów i gotowych wyrobów: polietylen niskiej gęstości (LDPE) LOTRENE[®] FD 0474 (Qatar Petrochemical Company Ltd.); n-heksan do badań migracji (97%, Avantor Performance Materials Poland S.A.); nafta kosmetyczna (CH_{2n+2} n=11-12, Chempur); olej mineralny (Sigma Aldrich); etanol (96%, Avantor Performance Materials Poland S.A.); płatki mydlane (VitaFarm) w postaci roztworu zawierającego 12 g płatków mydlanych w 1200 ml wody zdemineralizowanej; 0,1M wodorotlenek potasu (Sigma Aldrich) roztwór w etanolu - do oznaczenia liczby kwasowej; 1% r-r wodny fenoloftaleiny (Pol-Aura); chloroform-d (chloroform deuterowany, CDCl_3)

zawierający 1% (v/v) tetrametylosilanu (TMS), tetrahydrofuran (THF) zawierający 200–400 ppm butylowanego hydroksytoluenu (BHT) jako inhibitor.

4.2. Metody badawcze

4.2.1. Magnetyczny rezonans jądrowy

Widma spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) ^1H i ^{13}C zostały zarejestrowane za pomocą spektrometru Varian Unity INOVA 600 MHz (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Próbkę do badań NMR przygotowano w deuterowanym chloroformie. Jako wewnętrzny wzorzec zastosowano TMS.

4.2.2. Chromatografia wykluczania (SEC)

Wagowo średnią masę cząsteczkową ($\bar{M}_w$), liczbowo średnią masę cząsteczkową ($\bar{M}_n$) oraz wskaźnik dyspersyjności ($\mathcal{D}$) próbek wykonano metodą chromatografii wykluczenia za pomocą chromatografu Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies) wyposażonego w detektor refraktometryczny MDS RI Detector (Agilent Technologies). Układ kolumn stanowiły: prekolumna PLgel 3 μm Guard 50 $\times$ 7,5 mm, kolumna PLgel 3 μm MIXED E 300 $\times$ 7,5 mm oraz kolumna PLgel 5 μm MIXED C 300 $\times$ 7,5 mm PLgel z wypełnieniem poli(styren-*ko*-diwinylobenzen). Kalibrację przeprowadzono na wzorcach liniowego polistyrenu o masach od 915 g/mol do 55 300 g/mol. Jako rozpuszczalnik próbek i fazę ruchomą stosowano THF do wysokosprawnej chromatografii cieczowej (zawierającym inhibitor BHT). Pomiar wykonano w temperaturze 40 °C, przy szybkości przepływu eluenta 1,0 mL/min.

4.2.3. Analiza jakościowa DFA

Analizę jakościową próbek DFA otrzymanych z firmy Cargill Polska zbadano poprzez połączenie ultrasprawnej chromatografii cieczowej (Agilent 1290) z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (Agilent 6540 UHD qTOF). Zarejestrowano widma wysokiej rozdzielczości (jonizacja poprzez rozpylenie w polu elektrycznym jonów ujemnych) dla próbek bez rozdzielania chromatograficznego. Następnie przeprowadzono próbę rozdzielania składników próbki i wykonano zarówno widma wysokiej rozdzielczości każdego z potencjalnych związków chemicznych, jak i widma fragmentacyjne. Analiza widm wysokiej rozdzielczości umożliwia przypisanie wzoru sumarycznego badanych związków z wysokim prawdopodobieństwem. Do rozdzielania chromatograficznego zastosowano kolumnę Phenomenex Kinetex 2,6 μm Biphenyl 100 Å, 100 $\times$ 2,1 mm. Zastosowano elucję gradientową w układzie faz ruchomych woda:metanol.

4.2.4. Oznaczenie liczby kwasowej

Badania liczby kwasowej (LK) przeprowadzono zgodnie z normą EN ISO 660 [125]. Naważkę próbki 0,5–1,5 g rozpuszczono w 15 mL mieszaniny rozpuszczalników aceton:eter naftowy (V/V= 2:1). W przypadku próbek niezawierających DFA nie stosowano eteru naftowego. Otrzymany roztwór miareczkowano 0,1M roztworem wodorotlenku potasu (KOH) w etanolu w obecności wskaźnika - 1% wodnego roztworu fenoloftaleiny.

4.2.5. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) przy użyciu urządzenia DSC 3 Mettler-Toledo (Mettler Toledo, Greifensee, Szwajcaria) oznaczono temperaturę zeszklenia (T_g) tworzyw PVC. Próbkę o masie 8–10 mg umieszczano w aluminiowych tygielkach (40 μ L). Pomiar prowadzono przy szybkości nagrzewania oraz chłodzenia 10 $^{\circ}$ C/min od -80° C do 120 $^{\circ}$ C w atmosferze azotu o przepływie 50 mL/min, z wykorzystaniem metody cyklicznej grzanie-chłodzenie-grzanie. Pomiar dla każdej próbki powtarzano dwukrotnie. T_g wyznaczano z drugiego biegu ogrzewania.

4.2.6. Termograwimetria (TGA)

Temperaturę rozkładu (T_d) oraz ubytek masy próbki w funkcji temperatury oznaczono za pomocą termograwimetrii (TGA) przy użyciu analizatora TGA/DTA Mettler Toledo 851e (Mettler Toledo, Greifensee, Szwajcaria). Próbkę o masie 8–15 mg umieszczano w tygielkach z tlenku glinu (70 μ L). Pomiar prowadzono w zakresie temperatur od 30 do 600 $^{\circ}$ C, z szybkością nagrzewania 20 $^{\circ}$ C/min, w atmosferze azotu (przepływ 50 mL/min). Pomiar dla każdej próbki powtarzano dwukrotnie, a T_d wyznaczano jako pik pierwszej pochodnej z krzywej ubytku masy próbki w funkcji temperatury lub czasu.

4.2.7. Pomiar lepkości dynamicznej i gęstości plastyfikatora

Pomiar lepkości plastyfikatorów przeprowadzono zgodnie z normą ISO 255 [126]. Lepkość dynamiczną plastyfikatorów badano przy użyciu urządzenia Anton Paar SVM 3001 (Anton Paar, Graz, Austria) w temperaturze 25 $^{\circ}$ C. Urządzenie wyposażone jest w precyzyjny układ konfigurowanych współosiowych cylindrów, w których wewnętrzny cylinder obraca się pod wpływem siły elektromagnetycznej oraz rejestruje się opór cieczy. Na tej podstawie system wyznacza wartość lepkości dynamicznej. System umożliwia również pomiar gęstości na podstawie częstotliwości drgań próbki w rurce w kształcie litery U. Próbka była dozowana automatycznie, a temperatura pomiaru była stabilizowana z dokładnością do $\pm 0,005^{\circ}$ C. Urządzenie automatycznie pobierało ilość próbki potrzebną do oznaczenia lepkości (zwykle

2,5–3,0 mL na jeden pomiar). Urządzenie wykonuje co najmniej dwa powtórzenia, a maksymalne dopuszczalne odchylenie wyników lepkości dynamicznej nie powinno przekraczać 0,35% wartości średniej.

4.2.8. Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, moduł Younga) uplastycznionych próbek PVC wyznaczano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej (Zwick Roell 10kN Allround, Ulm, Niemcy, uniwersalna maszyna stołowa) w temperaturze pokojowej. Próbkę do badań mechanicznych wykonano w kształcie wiosełka (typ 1BA) o znormalizowanych wymiarach, za pomocą prasy pneumatycznej (Zwick Roell, seria 7108, Ulm, Niemcy), zgodnie z normą EN ISO 527-2 [127]. Próbkę badano przy szybkości odkształcania 50 mm/min, przy użyciu czujnika siły 10 000 N (dla tworzyw wytłaczanych) i 100 N (dla folii uzyskanych metodą wylewania z roztworu THF lub dla żelowanych plastizoli). Wszystkie wartości są średnią z pomiaru co najmniej pięciu próbek.

4.2.9. Twardość

Badanie twardości przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 868 [128] na aparacie Zwick/Roell 3105 combi test (Zwick Roell, Ulm, Niemcy) w skali Shore A, w czasie 15 sekund. Dwa arkusze prasowanego PVC o grubości 2 mm każdy zostały połączone. Pomiar twardości przeprowadzono w pięciu różnych miejscach połączonych arkuszy, a wynikiem końcowym była średnia z pięciu pomiarów.

4.2.10. Mikroskopia optyczna (cyfrowa)

Badanie powierzchni dry-blend PVC wykonano pod mikroskopem optycznym (cyfrowym) DSX 1000 firmy Olympus. Analizy prowadzono w trybie BF – obserwacja w polu jasnym, trybie DF – obserwacji w polu ciemnym lub trybie MIX – jednoczesnej obserwacji w polu jasnym i ciemnym z regulacją natężenia i kierunku padania światła z układu LED oświetlenia pola ciemnego w trakcie obserwacji w polu jasnym.

4.2.11. Migracja plastyfikatora do LDPE

Test migracji plastyfikatora z próbki uplastycznionego PVC przeprowadzono zgodnie z normą EN ISO 177 [129]. Pomiar polega na określeniu ubytku masy 50 mm krążka próbki uplastycznionego PVC po kontakcie każdej strony tworzywa ze sztywnymi arkuszami LDPE (w formie krążka o średnicy 60 mm), w temperaturze 70 °C, pod obciążeniem 5 kg. Pomiary masy wykonano niezależnie w różnych odstępach czasu: po 2, 4, 7 i 28 dniach. Procentowy ubytek plastyfikatora z materiału PVC obliczono zgodnie ze wzorem (3):

$$\% \text{ migracji plastyfikatora} = \frac{(w_s - w_e) \cdot 100\%}{w_s \cdot \frac{50}{164,5}} \quad (3)$$

gdzie:

w_s – masa początkowa krążka PVC przed rozpoczęciem testu migracji,

w_e – masa końcowa krążka PVC po teście migracji w wybranym czasie,

50 – części na sto żywicy (phr) plastyfikatora użytego do przygotowania suchej mieszanki,

164,5 – części phr wszystkich składników użytych do przygotowania suchej mieszanki, tj.

PVC, plastyfikatora, kredy i stabilizatora termicznego.

Wszystkie wartości są średnią z pomiaru trzech próbek.

4.2.12. Ekstrakcja plastyfikatora w wybranych rozpuszczalnikach

Badania ekstrakcji plastyfikatora z polimeru przeprowadzono zgodnie z normą ASTM D1239-14 [130], przy użyciu sześciu substancji: nafty kosmetycznej, oleju mineralnego, 50% roztworu etanolu, 1% roztworu płatków mydlanych, wody demineralizowanej oraz n-heksanu. Próbkę PVC w postaci krążków o średnicy 50 mm zważono, a następnie zanurzono w 150 ml wybranego rozpuszczalnika na 24h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie próbki wyjęto z cieczy, wysuszono i pozostawiono w temperaturze pokojowej na co najmniej 24h, aż do osiągnięcia stałej masy. Stopień ekstrakcji plastyfikatora obliczono również zgodnie ze wzorem (3). Wszystkie wartości są średnią z pomiaru trzech próbek.

4.3. Analiza statystyczna

Do analizy statystycznej wykorzystano program MS Office w wersji 2.5.0 oraz MS Excel 2010. Uzyskane wyniki właściwości mechanicznych poddano statystyce opisowej. Wyniki przedstawione na wykresach reprezentują wartości średnie z co najmniej 5 pomiarów. Odchylenie standardowe (σ) uzyskanych wyników zostało przedstawione na każdym wykresie w postaci „słupków błędów”.

Dla każdej badanej próbki zastosowano kryterium odchylenia standardowego - regułę 3 sigma, zgodnie z którą, jeśli wynik odbiega od średniej o więcej niż 3 odchylenia standardowe (3σ), jest uznawany za wartość odstającą i wykluczany z analizy.

4.4. Syntezy plastyfikatorów

Syntezy nowych plastyfikatorów prowadzono w jednym lub dwóch etapach, w skali laboratoryjnej, w kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne, nasadkę azeotropową Deana-Starka do odbioru wody poreakcyjnej i nadmiarowego alkoholu oraz kapilarę w celu wprowadzania gazu obojętnego –

azotu w formie barbotażu. Kilka ostatnich syntez wykonano w szklanym reaktorze do estryfikacji firmy *Büchi* o pojemności 2 dm³ z możliwością utrzymywania próżni, wyposażonym w mieszadło mechaniczne i układ do destylacji. Plastyfikatory otrzymane w tej skali wykorzystywano do badań przetwórczych. Rysunek 17 przedstawia analogiczny reaktor szklany o pojemności 5 dm³ firmy *LPP Equipment*.



Rysunek 17: Szklany reaktor laboratoryjny - mini pilot firmy *LPP Equipment* [131]

Łącznie przeprowadzono 46 syntez, które podzielono na pięć grup A-E. W każdej z nich stosowano różne składy ilościowe lub jakościowe użytych reagentów.

A) Reakcja DFA i 2-EH

Synteza PD_01 polegała na reakcji DFA (Pripol® 1006) z 2-EH. Taki produkt nie posiada cech dobrego plastyfikatora do PVC, ale może stanowić biolubrykant [107]. W tabeli 1 zestawiono najistotniejsze parametry przeprowadzonej syntezy. Proces prowadzono w zakresie temperatur 165 – 180 °C do osiągnięcia $LK \leq 1$ mg KOH/g.

Tabela 1: Zestawienie parametrów syntez zaklasyfikowanych do grupy A

Symbol próbki	Stosunek n_{OH}/n_{COOH}	Reagenty [mol]	kat. Fascat 4100 [%mas.]	Czas syntezy [h]	Uwagi
PD_01	1,35	DFA 0,261 2-EH 0,705	0,20	5	destylacja nadmiarowego 2-EH po syntezie

B) Reakcja DFA, wybranego glikolu oraz 2-EH

W kolejnej grupie zebrano syntezy, w których jako reagenty oprócz DFA i 2-EH wykorzystano także wybrany glikol: TEG, EG lub NPG. Syntezy różniły się także rodzajem DFA (Pripol® 1006, 1010 lub 1027). Z założenia na początkowym etapie syntezy zachodzą reakcje estryfikacji wybranego DFA z glikolem oraz DFA z 2-EH, w obecności katalizatora Fascat® 4100, w temperaturze 180 °C. Po osiągnięciu $LK \approx 10 \text{ mgKOH/g}$, dodawano katalizator DBTO oraz podnoszono temperaturę do 190-200 °C, aby przyspieszyć reakcję transestryfikacji powstałych estrów. Proces prowadzono do momentu uzyskania $LK \leq 1 \text{ mg KOH/g}$. Jedynie w przypadku PD_07 przeprowadzono następczą destylację, ze względu na duży nadmiar grup hydroksylowych (-OH), (stosunek molowy grup hydroksylowych do karboksylowych - n_{OH}/n_{COOH} - wynosił 1,5:1), a szczegółowe parametry syntezy zestawiono w tabeli 2. W pozostałych syntezach w momencie zakańczania procesu utrzymywano temperaturę ok. 200 °C i nie obserwowano wrzenia mieszaniny, w związku z czym pomijano etap destylacji nieprzereagowanego 2-EH, którego temperatura wrzenia wynosi ok. 185 °C. Przy wyznaczaniu stosunku -OH do -COOH należy pamiętać, że stechiometrycznie na 1 mol DFA przypadają 2 mole 2-EH. Stosunek molowy grup [-OH]:[-COOH] można wyznaczyć za pomocą równania (4).

$$\frac{2 \cdot n_{glikol} + n_{2-EH}}{2 \cdot n_{DFA}} = \frac{n_{OH}}{n_{COOH}} = x \quad (4)$$

gdzie n - liczba moli poszczególnych reagentów.

Tabela 2: Zestawienie parametrów syntez zaklasyfikowanych do grupy B

Symbol próbki	Stosunek n_{OH}/n_{COOH} (x)	Reagenty [mol]	Kat. Fascat 4100 / DBTO [%mas.]	Czas syntezy [h]	Uwagi
PD_02	1,06	P1006: 0,250 TEG: 0,210 2-EH: 0,108	2,0 / -	8	-
PD_03	1,12	P1006: 0,250 TEG: 0,235 2-EH: 0,089	0,2 / 0,05	9	-
PD_04	1,15	P1010: 0,250 EG: 0,235 2-EH: 0,103	0,2 / 0,04	9	-
PD_05	1,15	P1010: 0,250 NPG: 0,235 2-EH: 0,103	0,2 / 0,04	7	-

PD_06	1,15	P1027: 0,250 NPG: 0,235 2-EH: 0,103	0,2 / 0,04	7	-
PD_07	1,50	P1010: 0,250 NPG: 0,250 2-EH: 0,250	0,2 / 0,04	7	destylacja nadmiarowego 2-EH
PD_08	1,02	P1006: 0,250 TEG: 0,235 2-EH: 0,041	0,2 / 0,04	13	bardzo duża lepkość; synteza przerwana przy LK > 3 mg KOH/g

NMR przykładowego oligoestru na bazie DFA, TEG i 2-EH (PD_03):

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ [ppm]: 0,78-0,94 (CH₃- z jednostek DFA i 2-EH); 1,12-1,43 (-CH₂- z jednostek DFA i 2-EH); 1,51-1,67 (-CH< z jednostek DFA i 2-EH); 2,25-2,37 (-CH₂-COO- z jednostek DFA); 3,59-3,78 (-CH₂-O- z jednostek TEG); 3,94-4,02 (-CH₂-OOC- z jednostek 2-EH); 4,20-4,27 (-CH₂-OOC- z jednostek TEG).

¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ [ppm]: 11,12 (CH₃- z jednostek 2-EH); 14,10-14,42 (CH₃- z jednostek 2-EH i DFA); 22,81, 25,04 i 25,18 (-CH₂- z jednostek DFA); 23,09, 23,93, 29,05 i 30,56 (-CH₂- z jednostek 2-EH); 29,14-30,50 (-CH₂- z jednostek DFA); 32,05 (-CH< z jednostek DFA); 34,32 i 34,58 (-CH₂-COO- z jednostek DFA); 38,88 (-CH< z jednostek 2-EH); 61,83 i 61,88 (-CH₂OH z jednostek TEG); 63,30 i 63,41 (-CH₂OOC- z jednostek TEG); 66,74 (-CH₂OOC- z jednostek 2-EH); 69,34, 69,38, 70,47 i 70,67 (-CH₂O- z jednostek TEG); 72,58 (-OCH₂CH₂OH z jednostek TEG); 173,91 i 173,97 (-COO- z połączeń jednostek TEG i ADA); 174,21 (-COO- z połączeń jednostek 2-EH i ADA).

C) Reakcja DFA, ADA, TEG oraz 2-EH w kolbie 500 ml

Kolejną grupę syntez stanowią reakcje wybranego DFA oraz innego kwasu dikarboksylowego – ADA z glikolem TEG oraz 2-EH. Są prowadzone w I, II lub III etapach, jak zaznaczono w tabeli 3. Istotny jest tu stosunek użytych kwasów dikarboksylowych DFA:ADA. W przypadku syntez oznaczonych symbolami PD_09, PD_10 i PD_14 jako DFA wykorzystano Pripol® 1010, a dla pozostałych - Pripol® 1009. W reakcji jednoetapowej wszystkie reagenty oraz katalizator są dozowane razem do reaktora, na początku procesu, który przebiega w zakresie temperatur 170-190 °C. W syntezie dwuetapowej po reakcji DFA, ADA i TEG oraz osiągnięciu LK $\approx$ 30÷40 mgKOH/g dodaje się 2-EH w celu zabezpieczenia końców łańcucha powstałego oligoestru. Przed każdym etapem dodaje się określoną ilość katalizatora. Pierwszy etap prowadzi się w temperaturze 170–180 °C, z kolei w drugim etapie temperatura jest stopniowo podwyższana do 190 °C, w miarę postępu reakcji alkoholu monofunkcyjnego.

Wraz ze wzrostem temperatury, czasem prowadzenia procesu oraz ilością użytego katalizatora ciemnieje barwa produktu. Szczególnym przykładem syntezy dwuetapowej była PD_13 – próba odniesienia polegająca na reakcji ADA z TEG bez udziału DFA.

Synteza trzyetapowa rozpoczyna się od reakcji ADA z TEG, którą prowadzi się do momentu uzyskana LK odpowiadającej trimerowi ADA-TEG-ADA (dla tych reagentów LK wynosi ok. 71 mg KOH/g). W drugim etapie dodaje się określoną ilość DFA, a po osiągnięciu LK ok. 30÷40 mgKOH/g rozpoczyna się trzeci etap, w którym dodaje się 2-EH. Pierwszy etap można prowadzić w temperaturze 200 °C, gdyż ma to pozytywny wpływ na szybkość reakcji. Drugi etap prowadzi się w niższej temperaturze w zakresie 170–180 °C, by zapobiec ciemnieniu mieszaniny reakcyjnej po dodaniu DFA, z kolei w trzecim etapie temperatura jest podnoszona do 190 °C. Szczególnym przykładem była synteza PD_12, w której w I etapie prowadzono syntezę DFA i 2-EH (T≈180 °C), w II etapie w osobnej kolbie prowadzono reakcję ADA z TEG (T≈200 °C), a w III etapie zmieszano powstałe estry i prowadzono dalszą reakcję w T=180-190 °C. Produkt stanowił dwie niemieszające się ciecze.

W celu wyznaczenia stosunku molowego grup [-OH]:[-COOH] dla tej grupy substratów równanie (4) należy zmodyfikować do postaci:

$$\frac{2 \cdot n_{TEG} + n_{2-EH}}{2 \cdot n_{DFA} + 2 \cdot n_{ADA}} = \frac{n_{OH}}{n_{COOH}} = x \quad (5)$$

NMR przykładowego oligoestru na bazie ADA, TEG, i 2-EH (PD_13):

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ [ppm]: 0,86-0,94 (CH₃- z jednostek 2-EH); 1,23-1,40 (-CH₂- z jednostek 2-EH); 1,51-1,60 (-CH< z jednostek 2-EH); 1,62-1,72 (-CH₂- z jednostek ADA); 2,30-2,42 (-CH₂-COO- z jednostek ADA); 3,59-3,78 (-CH₂-O- z jednostek TEG); 3,94-4,02 (-CH₂-OOC- z jednostek 2-EH); 4,20-4,27 (-CH₂-OOC- z jednostek TEG).

¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ [ppm]: 10,99 i 14,04 (CH₃- z jednostek 2-EH); 22,95, 23,78, 28,90 i 30,40 (-CH₂- z jednostek 2-EH); 23,97-25,06 (-CH₂- z jednostek ADA); 33,00-35,00 (-CH₂-COO- z jednostek ADA); 38,72 (-CH< z jednostek 2-EH); 61,69 (-CH₂OH z jednostek TEG); 63,00-63,80 (-CH₂OOC- z jednostek TEG); 66,79 (-CH₂OOC- z jednostek 2-EH); 68,50-69,70 i 69,90-71,00 (-CH₂O- z jednostek TEG); 72,50 (-OCH₂CH₂OH z jednostek TEG); 173,24 (-COO- z połączeń jednostek TEG i ADA); 173,51 (-COO- z połączeń jednostek 2-EH i ADA).

Tabela 3: Zestawienie parametrów syntez zaklasyfikowanych do grupy C

Symbol próbki	Stosunek molowy DFA:ADA	Stosunek n_{OH}/n_{COOH} zgodnie z równaniem 5	Substraty [mol],				kat. Fascat 4100 [%mas.]	LK na koniec etapu [mg KOH/g]	Czas trwania etapów [h]	Inne informacje
			DFA	ADA	TEG	2-EH				
Syntezy I-etapowe										
PD_09	1:1	1,15	0,125	0,125	0,235	0,103	0,2	0,84	9	oddestylowano nadmiarowy 2-EH
PD_10	1:2	1,15	0,133	0,267	0,376	0,164	0,2	1,19	13	
PD_19	1:9	1,35	0,046	0,416	0,437	0,374	0,2	1,25	10	
Syntezy II-etapowe (2-EH dodawane w II etapie)										
PD_13	100 % ADA	1,15	-	0,437	0,416	0,174	0,2	36,80 / 1,62	3,5 / 5,5	synteza analogiczna do PD_26, ale ADA zadozowany na start zmiana katalizatora ADA dodawany porcjami
PD_16	1:9	1,15	0,046	0,416	0,437	0,187	0,2	31,82 / 1,66	8 / 5	
PD_17	1:9	1,35	0,046	0,416	0,437	0,374	0,2	30,60 / 1,05	5,5 / 4,5	
PD_20	1:4	1,35	0,104	0,416	0,491	0,422	0,2	32,11 / 0,56	8 / 4	
PD_22	1:4	1,10	0,104	0,416	0,491	0,162	0,2	34,25 / 1,34	7,5 / 8,5	
PD_25	1:4	1,10	0,104	0,416	0,491	0,162	Octan cynku: 0,2	42,18 / 0,48	8 / 13	
PD_26	1:4	1,10	0,104	0,416	0,491	0,162	0,2	31,60 / 1,09	6 / 13	
Syntezy III-etapowe (I etap ADA + TEG; II etap – dodatek DFA; III etap – dodatek 2-EH)										
PD_11	1:6	1,13	0,069	0,416	0,437	0,218	0,2	41,9/46,4/2,1	2 / 7 / 7	po kilku dniach - osad
PD_12	1:6	1,05	0,100	0,600	0,600	0,270	0,2 + 0,1	1,2 /39,2/ 5,7	8 / 4 / 7	dwie niemieszające się ciecze
PD_14	1:9	1,15	0,046	0,416	0,437	0,187	0,2	62,6 /31,0/ 1,8	1 / 7 / 7	po kilku dniach - osad

D) Reakcja DFA i 2-EH z innymi kwasami dikarboksylowymi i glikolami

Syntezy z grupy D stanowiły reakcje w których mieszanina reakcyjna zawierała DFA oraz 2-EH, natomiast zamiast ADA zastosowano inne kwasy dikarboksylowe (kwas tereftalowy - TPA, kwas bursztynowy - SAD, kwas sebacynowy - SA) lub mieszaniny wybranych kwasów z ADA. Jednocześnie zamiast TEG wykorzystano inne glikole, takie jak DEG, EG, PG, NPG, MPD, TMP lub ich mieszaniny z TEG. Wybrane syntez z tej grupy stanowiły próby odniesienia, a więc reakcje, w których nie wykorzystywano DFA. Miały one pokazać w jakim stopniu DFA zmienia właściwości produktu. Reakcje prowadzono w I, II lub III etapach, a warunki ich prowadzenia były analogiczne do tych, które zostały opisane w części C. Tabela 4 zawiera szczegółowe informacje dotyczące każdej z syntez tej grupy. Przy wyznaczaniu stosunku molowego grup [-OH]:[-COOH], równanie (5) należy zmodyfikować do postaci:

$$\frac{y \cdot n_{\text{glikol}} + n_{2-EH}}{2 \cdot n_{DFA} + 2 \cdot n_{\text{kw. dikarboksylowy}}} = \frac{n_{OH}}{n_{COOH}} = x \quad (6)$$

gdzie:

y – funkcyjność glikolu (dla TMP y=3; dla pozostałych glikoli y= 2)

$n_{\text{kw. dikarboksylowy}}$ – liczba moli wybranego kwasu dikarboksylowego spośród ADA, TPA, SAD, SA

Tabela 4: Zestawienie parametrów syntez zaklasyfikowanych do grupy D

Symbol próbki	Stosunek molowy DFA : Σ kw. dikarboksylowy	Stosunek n_{OH}/n_{COOH} zgodnie z równaniem 6	Substraty [mol]	Kat. (drugi dodawany przy LK < 10) [%mas.]	LK na koniec etapu [mg KOH/g]	Czas trwania etapów [h]	Inne informacje
Syntezy I-etapowe							
PD_21	100% ADA	1,04	ADA: 1,000; EG: 0,524 PG: 0,422; 2-EH: 0,187	Octan cynku: 0,04 DBTO: 0,03	0,56	33	konieczność zawrotu glikoli; obniżane ciśnienie pod koniec syntezy
PD_24	1:4	1,10	P1006: 0,104; ADA: 0,333; TPA: 0,083; TEG: 0,491; 2-EH: 0,162	Octan cynku: 0,20	3,04	14	%mol. ADA:TPA = 4:1 TPA dodawany porcjami; ciemna barwa po kilku dniach produkt całkowicie skryształizował
PD_32	1:9	1,10	P1009: 0,046; SA: 0,416; TEG: 0,436; 2-EH: 0,144	Fascat 4100: 0,20 DBTO: 0,05	0,96	9	całkowicie skryształizował
PD_33	100% SA	1,10	SA: 0,416; TEG: 0,392; 2-EH: 0,132	Fascat 4100: 0,20	1,00	10	całkowita krystalizacja po kilku dniach
PD_34	1:9	1,10	P1009: 0,046; ADA: 0,208; SA: 0,208; TEG: 0,436; 2-EH: 0,144	Fascat 4100: 0,20	10,32	19	%mol. ADA:SA = 1:1 brak krystalizacji, ale niecałkowite przereagowanie
PD_36	1:9	1,10	P1010: 0,046; SA: 0,416; DEG: 0,436; 2-EH: 0,144	Fascat 4100: 0,10	1,16	9	szybka reakcja, ale całkowita krystalizacja po kilku dniach
PD_38	100% SA	1,17	SA: 0,550; TEG: 0,296; TMP: 0,148; 2-EH: 0,172	Fascat 4100: 0,15	-	-	%mol. TEG:TMP = 2:1 całkowite usieciowanie po 3h reakcji;

PD_39	100% SA	1,10	SA: 0,550; TEG: 0,4809; TMP: 0,0253; 2-EH: 0,172	Fascat 4100: 0,10	0,74	8	%mol. TEG:TMP = 19:1 TMP dodany po 3,5h reakcji; brak usieczowania; krystalizacja po paru dniach
PD_40	1:9	1,10	P1006: 0,046; SA: 0,416; NPG: 0,436; 2-EH: 0,144	Fascat 4100: 0,10	1,22	7	brak krystalizacji; po 2-3 tyg. wytrącił się osad
<u>Syntezy II-etapowe</u> (2-EH dodawane w II etapie)							
PD_18	1:9	1,35	P1009: 0,046; ADA: 0,416; DEG: 0,437; 2-EH: 0,374	Fascat 4100: 0,20	33,35 / 0,48	6 / 4	destylacja 2-EH
PD_23	1:4	1,10	P1009: 0,104; ADA: 0,208; TPA: 0,208; TEG: 0,491; 2-EH: 0,162	Fascat 4100: 0,20	20,20 / 1,68	7 / 7	%mol. ADA:TPA = 1:1 TPA dodawany porcjami; ciemna barwa
PD_29	1:4	1,10	P1006: 0,104; SAD: 0,416; TEG: 0,491; 2-EH: 0,162	Fascat 4100: 0,20	30,93 / 0,81	4 / 7	ciemna barwa, duża lepkość
<u>Syntezy III-etapowe</u> (I etap kwas dikarboksylowy + glikol; II etap – dodatek DFA; III etap – dodatek 2-EH)							
PD_15	1:9	1,15	P1009: 0,046; ADA: 0,416; MPD: 0,437; 2-EH: 0,187	Fascat 4100: 0,20	35,6/ 22,1/ 0,91	1 / 3 / 3	po kilku dniach - osad

E) Reakcja DFA, ADA, TEG oraz 2-EH w reaktorze 2,0 dm³

Do ostatniej grupy zaliczają się syntezy, których skład jakościowy i stosunki molowe substratów są często tożsame z syntezami zaklasyfikowanymi do grupy C. Różnica wynika ze skali, w której prowadzono reakcje. W celu wykorzystania plastyfikatora do procesu wytłaczania na urządzeniu ZAMAK Mercator dostępnym na wyposażeniu Grupy Azoty Kędzierzyn niezbędne było uzyskanie co najmniej 800 ml oligoestru. Parametry procesu wytłaczania były modyfikowane, co wymusiło otrzymywanie większych ilości plastyfikatora. Syntezy przeniesiono do reaktora szklanego o pojemności 2,0 dm³, wyposażonego w mieszadło magnetyczne, układ do destylacji. Grzanie zachodziło za pomocą czynnika grzewczego – oleju mineralnego, co mogło wydłużyć proces w stosunku do reakcji z grzaniem elektrycznym, prowadzonej w kolbie o pojemności 0,5 dm³. W tabeli 5 zestawiono parametry syntez z części E, przy czym identyczne syntezy, oznaczone kolejnymi numerami zestawiono w grupach. Większość z nich prowadzono w II etapach, a warunki ich prowadzenia były tożsame z warunkami prowadzenia syntez z grupy C. Za każdym razem jako DFA wykorzystywano P1009. Przy wyznaczaniu stosunku molowego grup [-OH]:[-COOH] skorzystano z równania (5).

NMR przykładowego oligoestru na bazie DFA, TEG, ADA i 2-EH (PD_30):

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ [ppm]: 0,78-0,96 (CH₃- z jednostek 2-EH i DFA); 1,13-1,45 (-CH₂- z jednostek 2-EH i DFA); 1,51-1,72 (-CH< z jednostek 2-EH i DFA; -CH₂- z jednostek ADA); 2,25-2,43 (-CH₂-COO- z jednostek DFA i ADA); 3,60-3,78 (-CH₂-O- z jednostek TEG); 3,94-4,02 (-CH₂-OOC- z jednostek 2-EH); 4,20-4,30 (-CH₂-OOC- z jednostek TEG).

¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ [ppm]: 11,10 (CH₃- z jednostek 2-EH); 14,07-14,39 (CH₃- z jednostek 2-EH i DFA); 22,81, 25,04 i 25,11 (-CH₂- z jednostek DFA); 23,08, 23,90, 29,03 i 30,52 (-CH₂- z jednostek 2-EH); 24,18-24,76 (-CH₂- z jednostek ADA); 29,17-30,57 (-CH₂- z jednostek DFA); 32,03 (-CH< z jednostek DFA); 33,61-34,88 (-CH₂-COO- z jednostek ADA i DFA); 38,84 (-CH< z jednostek 2-EH); 61,87 (-CH₂OH z jednostek TEG); 63,21-63,86 (-CH₂OOC- z jednostek TEG); 66,93 (-CH₂OOC- z jednostek 2-EH); 69,10-69,63 i 70,14-71,08 (-CH₂O- z jednostek TEG); 72,57 (-OCH₂CH₂OH z jednostek TEG); 173,25-173,52 (-COO- z połączeń jednostek TEG i ADA); 173,60 (-COO- z połączeń jednostek 2-EH i ADA); 173,92 (-COO- z połączeń jednostek TEG i DFA), 174,21 (-COO- z połączeń jednostek 2-EH i DFA).

Tabela 5: Zestawienie parametrów syntez zaklasyfikowanych do grupy E

Symbol próbki	Stosunek molowy DFA:ADA	Stosunek n_{OH}/n_{COOH} zgodnie z równaniem 5	Substraty [mol],				kat. Fascat 4100 [%mas.] (na start etapu)	LK na koniec etapu [mgKOH/g]	Czas trwania etapów [h]	Inne informacje
			DFA	ADA	TEG	2-EH				
Syntezy II-etapowe (2-EH dodawane w II etapie)										
PD_27	1:4	1,10	0,312	1,248	1,472	0,488	0,20 + 0,05	40,96 / 1,29	9 / 20	wszystkie sześć syntez są identyczne, ADA dozowane porcjami (PD_27, PD_28); w pozostałych syntezach – jedna porcja na start
PD_28			0,312	1,248	1,472	0,488		38,39 / 1,03	7,5/15,5	
PD_30			0,312	1,248	1,472	0,488		31,62 / 0,89	7,5/9,5	
PD_35			0,364	1,456	1,717	0,570		40,40 / 1,42	7,5/12,5	
PD_42			0,520	2,080	2,453	0,814		40,21 / 1,54	8 / 12	
PD_44			0,624	2,496	2,943	0,978		50,65 / 1,38	7,5/10,5	
PD_31	1:9	1,10	0,277	2,496	2,616	0,868	0,20 + 0,05	41,96 / 0,95	9 / 17	obie syntezы identyczne
PD_37			0,208	1,872	1,962	0,652	0,10 + 0,20	36,56 / 1,56	9,5/11,5	
PD_43	1:9	1,35	0,231	2,080	2,180	1,880	0,20	41,37 / 0,71	7,5/3,5	destylacja 2-EH
PD_45	1:4	1,35	0,520	2,080	2,453	2,114	0,10 + 0,10	51,26 / 0,81	8 / 10	destylacja 2-EH
Syntezy I-etapowe										
PD_41	1:12	1,10	0,225	2,700	2,759	0,918	0,10 + 0,10	1,79	19	-
PD_46	1:4	1,35	0,520	2,080	2,453	2,114	Fascat 4100: 0,10 DBTO: 0,10	0,89	16	w destylacji odebrano dużo więcej 2-EH niż w analogicznej syntezie PD_45

4.5. Przygotowanie folii PVC z plastyfikatorem metodą wylewania – test kompatybilności

Otrzymywanie folii PVC metodą wylewania z roztworu w THF jest szeroko opisane w literaturze i zostało wykorzystane do wstępnego oszacowania kompatybilności syntezowanego plastyfikatora z PVC. Ta metoda jest znacznie szybsza i tańsza ze względu na dużo mniejszą ilość surowców, niezbędną do procesu, w porównaniu do konwencjonalnej metody uplastyczniania PVC, w której otrzymuje się tzw. suchą mieszankę („dry-blend”), która następnie trafia do wyciarki dwuślimakowej [132-133].

Folie PVC metodą wylewania z roztworu przygotowano przez zmieszanie i rozpuszczenie 7,66 g PVC typu S-70 i 3,83 g (50 phr) plastyfikatora w 100 ml THF. Roztwór mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego (400 obr./min) w temperaturze 50 °C, z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej, aż do uzyskania jednorodnej, płynnej mieszaniny (3-4h). Przygotowane roztwory odlewano do szalek Petriego o średnicy $\varnothing$ 18 cm, przykrywano pokrywką i suszono w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym w celu usunięcia większości THF. Po około 48–72h stałe folie wyjmowano z szalek i umieszczano w suszarce próżniowej w temperaturze 40 °C na 24h w celu całkowitego odparowania THF. Uzyskano cienkie folie o grubości około 0,5 mm.

Folie PVC kondycjonowano w eksykatorze przez kilka dni, a następnie oceniano ich transparentność, elastyczność oraz migrację plastyfikatora (objawiającą się jako tłusta powierzchnia folii), którą oceniano jedynie wizualnie i dotykowo. Metodą DSC wyznaczano T_g produktu. Dla porównania przygotowano również podobne folie z zastosowaniem DEHT jako komercyjnego plastyfikatora oraz bez dodatku plastyfikatora. Wyniki umieszczono w dalszej części rozprawy doktorskiej.

4.6. Przygotowanie tworzyw PVC metodą wytłaczania dry-blend

Do przygotowania wszystkich mieszanek typu dry-blend zastosowano mieszaninę o jednakowym składzie: PVC typu S-70 – 100 phr, plastyfikatory – 50 phr (łącznie), kreda jako wypełniacz - węglan wapnia (CaCO_3) – 10 phr, stabilizator termiczny (wapniowo-cynkowy, Baeropan R 8890 KA/2) – 4,5 phr. Do sporządzania suchych mieszanek PVC (typu dry-blend) wykorzystano wysokoobrotowy mikser laboratoryjny z płaszczem grzewczym firmy LabTech Engineering Company LTD.

Początkowo polimer oraz stabilizator termiczny były mieszane z prędkością 2500 rpm do momentu osiągnięcia temperatury 80 °C. Następnie zmniejszano prędkość mieszania do

1800 rpm i dodawano cały plastifikator. Po osiągnięciu temperatury 95 °C do mieszanki wprowadzano węglan wapnia, a całość mieszano do momentu uzyskania temperatury 110 °C. Następnie mieszaninę przenoszono do miski chłodzącej i chłodzono wodą przy 750 rpm przez 10 minut. Cały proces trwał około 25 minut. Gotową mieszaninę pozostawiano do sezonowania w temperaturze pokojowej przez 24h.

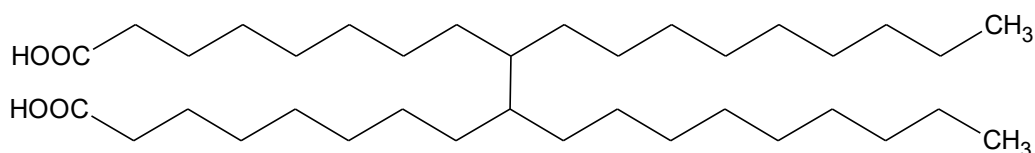
Do procesu wytłaczania wykorzystano przeciwbieżną, dwuślimakową wytłaczarkę (ZAMAK Mercator, średnica ślimaka: 24 mm, długość ślimaka: 40 D, wydajność $\approx 12,5$ kg/h) wyposażoną w wannę chłodzącą oraz granulator. Wytłaczarka, posiadająca dziewięć stref grzewczych, pracowała przy prędkości obrotowej ślimaków 35 min^{-1} oraz zakresie temperatur od 40 °C (lej zasypowy) do 160 °C (głowica wytłaczarki). Uzyskane granulki były następnie prasowane z użyciem hydraulicznej prasy stołowej (LabTech, The Micro Scientific Bench Top Hydraulic Presses Typ LP30-B), w celu otrzymania arkuszy o grubości około 2 mm. Proces prasowania przeprowadzano w temperaturze 180 °C, pod ciśnieniem 16 MPa przez 3,5 minuty, a następnie chłodzono przez 4 minuty. Temperaturę oraz czas grzania-chłodzenia dobierano doświadczalnie. Niższe wartości powodowały obecność niestopionych granул w wyprasce. Z kolei wyższa temperatura lub czas grzania przyczyniał się do zmiany zabarwienia arkusza, w wyniku jego przypalania.

Gotowy produkt stabilizowano w komorze klimatycznej w temperaturze 25 °C i wilgotności względnej 50% przez 24h, po czym wykonano badania wybranych właściwości mechanicznych i fizyko-chemicznych uzyskanych wyrobów.

5. Wyniki i dyskusja

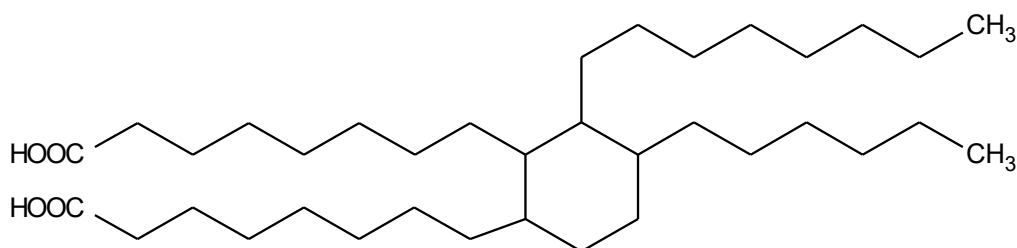
5.1. Syntezy plastyfikatorów

Nowe oligomeryczne plastyfikatory syntezowano na bazie DFA. Producent tych kwasów tłuszczowych – firma Cargill Polska (wcześniej Croda) w karcie charakterystyki nie podaje informacji o dokładnym składzie strukturalnym mieszaniny, czyli jaki jest udział liniowych, cyklicznych czy aromatycznych form DFA. Podawane informacje mówią, że związki pod nazwą handlową Pripol są pozyskiwane z naturalnych kwasów tłuszczowych pochodzenia roślinnego i posiadają karboksylowe grupy funkcyjne. W przypadku dimerów są to związki C₃₆, posiadające dwie takie grupy. Opis takich związków przedstawiono w przeglądzie literaturowym. Pripol® 1006 (P1006), Pripol® 1009 (P1009) i Pripol® 1010 (P1010) są mieszaninami destylowanych, uwodornionych DFA o bardzo wysokiej czystości, wysokiej funkcjonalności i jasnej, żółtej barwie. P1006 zawiera minimum 96% dimerów i 4% trimerów. Z kolei P1009 oraz P1010 są dodatkowo oznaczone jako wysokooczyszczone, zawierające odpowiednio: minimum 98,7% dimerów oraz 98% dimerów. Wszystkie trzy próbki DFA zawierają 100% węgla pochodzenia odnawialnego [94]. Analizę jakościową próbek przeprowadzono poprzez połączenie ultrasprawnej chromatografii cieczowej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (LC qToF). Badanie wykazało, że w każdej z trzech próbek handlowych dominująca cząsteczka charakteryzuje się masą molową 566 g/mol i wzorem sumarycznym C₃₆H₇₀O₄. Ponadto duży udział wykazują też cząsteczki o m/z = 564 i wzorze sumarycznym C₃₆H₆₈O₄. Pozostałe występują w zdecydowanie mniejszym stężeniu, zależnie od badanej próbki. Należy zwrócić uwagę, że wyciąganie wniosków ilościowych bez odniesienia do wzorców badanych substancji jest bardzo dużym przybliżeniem, ponieważ zakłada identyczną intensywność jonizacji wszystkich badanych związków. Na podstawie przeprowadzonych badań oraz informacji producenta można z dużym prawdopodobieństwem zakładać, że głównym substratem w mieszaninie każdego z wykorzystywanych DFA jest związek o wzorze strukturalnym przedstawionym na rysunku 18. Główne zalety tego związku, podawane przez producenta, to elastyczność, stabilność termooksydacyjna oraz odporność chemiczna. Ponadto monomer wykazuje stabilność hydroliczną oraz dobre właściwości zwilżania pigmentów.



Rysunek 18: Prawdopodobny wzór strukturalny głównego związku występującego w P1006, P1009 i P1010.

Druga z wymienionych cząsteczek występuje w badanym związku w zdecydowanie mniejszym stężeniu. Cechuje się masą molową o 2 g/mol mniejszą i zawiera o 2 atomy wodoru mniej. Prawdopodobnie jest to związek posiadający formę cykliczną (rysunek 19) lub posiadający wiązanie podwójne przy jednym z atomów węgla.



Rysunek 19: Prawdopodobny wzór strukturalny drugiego z wymienionych związków występujących w wybranych DFA

W przypadku standardowych plastyfikatorów do PVC wykorzystujących oleje roślinne, opisanych w literaturze lub obecnych w ofercie handlowej jak ESBO, obecność wiązań wielokrotnych jest kluczowa. Poddaje się je procesowi epoksydacji, co stanowi dodatkowy etap. Na skalę przemysłową epoksydację olejów roślinnych przeprowadza się z użyciem nadkwasów w obecności kwasów mineralnych jako katalizatorów. Metoda ta charakteryzuje się wysokim zużyciem energii oraz generowaniem znacznych ilości trudnych do oczyszczenia ścieków. Dodatkowo wymaga kontroli temperatury i czasu procesu, sprawia trudności w oddzieleniu katalizatora od produktów reakcji, a także wiąże się z problemami korozyjnymi [134-135]. Grupy oksiranowe w epoksydowanych olejach roślinnych zwiększają polarność związku i poprawiają kompatybilność z PVC, jednak zgodność ta nadal jest tak niska, że mogą one być stosowane co najwyżej jako plastyfikatory drugorzędowe. Komercyjnie dostępny ESBO wykorzystywany jest głównie jako stabilizator termiczny, a tylko w ograniczonym zakresie jako plastyfiktor drugorzędowy w przetwórstwie i produkcji wyrobów PVC. Dodatkowo, epoksydowane oleje cechują się mniejszą stabilnością z powodu reaktywności grup oksiranowych, co często prowadzi do znacznego wzrostu lepkości układu oraz nierównomiernego żelowania [18, 134, 136-137]. W projekcie wykorzystano oleje roślinne do syntezy plastyfikatorów, ale z wykorzystaniem innej metody niż ta, którą opisano powyżej.

Otrzymywanie nowego plastifikatora rozpoczęto od reakcji DFA z 2-EH, jednak brak grup oksiranowych i długi łańcuch alifatyczny nasyconego kwasu nie pozwalał na otrzymanie

produktu, który miałby potencjalne zastosowanie jako plastifikator do PVC. Produkt tej syntezy jako jedyny spośród wszystkich przeprowadzonych reakcji jest monomeryczny, gdyż do procesu wykorzystano wyłącznie alkohol monofunkcyjny. Jak wspomniano w przeglądzie literatury, taki związek znalazł przemysłowe zastosowanie jako biolubrykant [107]. W pracy doktorskiej zdecydowano się zwiększyć polarność plastifikatora poprzez zastosowanie glikolu o odpowiedniej liczbie grup eterowych – TEG. Według danych literaturowych, im więcej grup eterowych zawiera cząsteczka glikolu, tym lepsza kompatybilność plastifikatora z PVC [73, 138]. Ponadto TEG posiada wysoką temperaturę wrzenia – 285 °C, a tym samym stosunkowo niską prężność par przy temperaturze procesu (180 °C), co oznacza minimalne straty w wyniku odparowywania i tworzenia mieszaniny azeotropowej z wodą w nasadce Dean-Starka. Cząsteczka DEG posiada w swojej strukturze mniej wiązań eterowych od TEG, co pogarsza kompatybilność plastifikatora z PVC [139]. Natomiast glikole C2 - C4 (np. glikol etylenowy, glikol propylenowy), powszechnie wykorzystywane w syntezie plastifikatorów [140] charakteryzują się dużą prężnością par, co powoduje częściowe odparowanie glikoli w warunkach prowadzenia syntezy - estryfikacji, a dodatkowo dobrze mieszają się z wodą. Glikol tetraetylenowy i wyższe, mimo że zawierają więcej wiązań eterowych niż TEG, są rzadko wykorzystywane w procesach na skalę przemysłową, w związku z czym ich zastosowanie jest ekonomicznie nieuzasadnione. Wykorzystanie glikoli rozgałęzionych, np. NPG w reakcji z DFA może przyczyniać się do zwiększenia lepkości oligoestru. Z kolei glikole o funkcyjności 3 i większej (TMP lub pentaerytrytol) często prowadzą do usieciowania układu, co potwierdzono w badaniach. Jako katalizator w większości syntez stosowano 0,2 %mas. kwasu butylocynowego (Fascat 4100), którego wybór został wcześniej potwierdzony w badaniach nad plastifikatorami zawierającymi oleje roślinne [14, 141]. W wybranych syntezach zastosowano inne powszechnie znane katalizatory estryfikacji i transestryfikacji, takie jak DBTO czy octan cynku. Niezależnie od grupy A-E, do której zaklasyfikowano daną syntezę, liczba moli zastosowanego kwasu (lub kwasów) w pierwszym etapie była większa niż liczba moli glikolu. Jednak całkowita liczba moli grup hydroksylowych pochodzących z glikolu i 2-EH była zawsze większa niż liczba moli grup karboksylowych, aby uzyskać produkt o $LK < 1 \text{ mgKOH/g}$. Nadmiar 2-EH względem liczby moli grup karboksylowych zapewnia całkowitą konwersję tych grup i uzyskanie niereaktywnego produktu. W tabeli 6 zestawiono podstawowe właściwości fizyczne wszystkich produktów syntez z podziałem na grupy A-E. Sposób klasyfikowania i przypisywania poszczególnych syntez do grup A-E opisano w części doświadczalnej pracy.

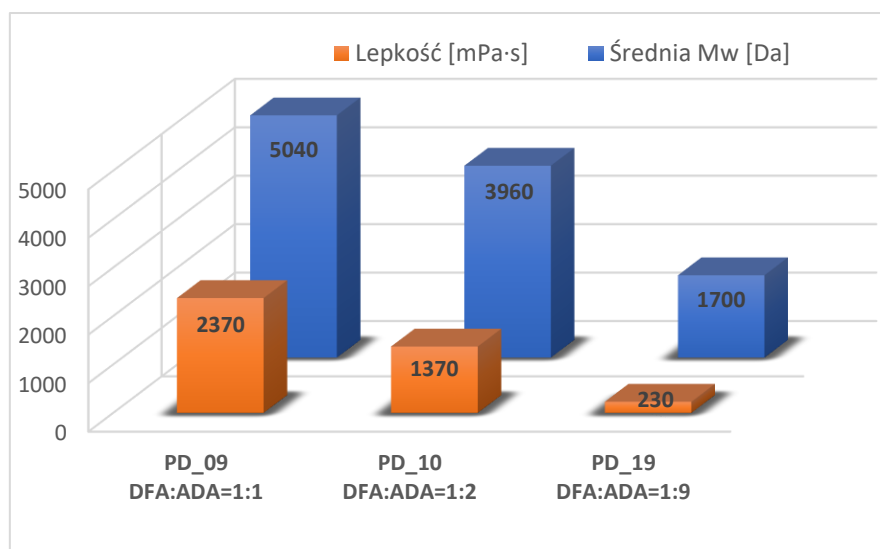
Tabela 6: Podstawowe właściwości produktów syntez

Grupa	Symbol syntezy	Stosunek molowy DFA:ADA	Właściwości produktów					
			Analiza SEC		Lepkość 25 °C [mPa·s]	Gęstość 25 °C [g/cm ³]	Kolor wg skali	
			$\bar{M}_w$ [Da]	Đ			Hazena	jodowej
A	PD_01	100% DFA	860	1,0	220	0,90	145	1,0
	PD_02		5780	1,9	6470	0,96	Poza skalą	9,0
B	PD_03		4720	1,7	2860	0,96	448	2,9
	PD_04		4430	1,8	3660	0,94	199	1,7
	PD_05	100% DFA	5700	1,9	8790	0,93	308	2,2
	PD_06		7390	2,4	14050	0,94	Poza skalą	29,6
	PD_07		3600	1,7	2860	0,93	160	1,2
	PD_08		16250	1,8	92470	0,97	454	3,2
	PD_09	1:1	5040	1,8	2370	1,00	476	3,3
	PD_10	1:2	3960	2,1	1370	1,01	331	2,5
C	PD_11	1:6	2990	1,9	700	1,04	Poza skalą (osad)	7,8
	PD_12	1:6	dwie niemieszające się ciecze				b.d.	b.d.
	PD_13	100% ADA	2490	1,7	380	1,10	146	0,7
	PD_14	1:9	2580	1,8	570	1,06	795 (osad)	5,3
	PD_16	1:9	2610	1,9	540	1,06	738	4,3
	PD_17	1:9	1840	1,8	260	1,04	401	2,4
	PD_19	1:9	1700	1,7	230	1,04	361	2,4
	PD_20	1:4	2010	1,9	330	1,02	371	2,8
	PD_22	1:4	4090	1,8	1780	1,05	689	4,9
	PD_25	1:4	4360	1,9	1400	1,05	Poza skalą (mętna)	16,7
	PD_26	1:4	4280	2,3	1880	1,05	Poza skalą	7,7
D	PD_15	1:9	2560	1,9	490	1,01	434 (osad)	3,2
	PD_18	1:9	1510	1,6	170	1,02	325	2,1
	PD_21	100% ADA	2970	1,8	1540	1,14	584	4,0
	PD_23	1:4 DFA:(ADA+TPA)	2720	3,8	4630	1,07	Poza skalą	13,8
	PD_24	1:4 DFA:(ADA+TPA)	1920	1,2	4440	1,07	Poza skalą	24,0
	PD_29	1:4 DFA:SAD	4700	2,2	3790	1,07	Poza skalą	6,8
	PD_32	1:9 DFA:SA	5480	2,5	1740	1,04	235 krystalizacja	2,0
	PD_33	100% SA	4390	2,1	910	1,06	179 krystalizacja	0,9
	PD_34	1:9 DFA:(ADA+SA)	3120	2,2	670	1,05	Poza skalą	8,2
	PD_36	1:9 DFA:SA	7830	2,4	krystalizacja		390	5,5
	PD_38	100% SA	4270 (po 1h)	2,5	Produkt usieciowany			
	PD_39	100% SA	2620	2,7	Produkt usieciował po kilku dniach			
	PD_40	1:9 DFA:SA	7130	2,3	6210	1,00	238 mętny	5,8
E	PD_27	1:4	3740	2,2	1320	1,05	538	3,8
	PD_28	1:4	4330	2,2	1710	1,05	408	3,1
	PD_30	1:4	4760	1,8	2090	1,05	340	3,0

PD_31	1:9	3840	1,8	1100	1,08	742	5,4
PD_35	1:4	4850	2,3	2190	1,05	293	2,3
PD_37	1:9	3920	2,2	1220	1,08	227	1,9
PD_41	1:12	4020	1,9	1080	1,08	281	2,5
PD_42	1:4	5040	1,9	2060	1,06	325	2,6
PD_43	1:9	2710	1,7	420	1,06	232	1,8
PD_44	1:4	5210	1,8	2400	1,05	225	3,3
PD_45	1:4	3090	1,7	660	1,03	394	3,7
PD_46	1:4	4200	1,8	1420	1,04	334	2,6

Produkty syntezy z grupy B cechują się stosunkowo wysoką średnią masą cząsteczkową oraz wysoką lepkością, zależną od ilości dodanego 2-EH, który prowadzi do zakończenia budowy łańcucha oligoestru. DFA jako surowiec ma jasną, bladożółtą barwę, ale długi czas syntezy, a także temperatura przekraczająca 180 °C bezpośrednio wpływają na ciemnienie produktów na bazie kwasów tłuszczowych. Lepkość DFA w temperaturze 25 °C wynosi około 8000 mPa·s, w związku z czym zastosowanie mniejszych ilości 2-EH powoduje wzrost lepkości powstałego oligoestru. W syntezie PD_08 zastosowano ponad 2-krotnie mniejszą ilość 2-EH w porównaniu do syntezy PD_03, przy takim samym składzie jakościowym i identycznych ilościach pozostałych surowców. Po zakończeniu syntezy lepkość produktu PD_08 wynosiła 92 470 mPa·s, a PD_03 – 2860 mPa·s, a więc ponad 32 razy więcej. Otrzymane związki z grupy B nie mieszają się z wodą i mają od niej mniejszą gęstość, czym wyróżniają się na tle produktów z pozostałych grup. Są stabilne przez długi czas przechowywania (co najmniej trzy lata).

W celu zmniejszenia lepkości produktów, co ma kluczowe znaczenie w trakcie przetwórstwa i w zastosowaniu oligoestrów jako plastyfikatorów, w syntezach z grupy C znaczną część DFA zastąpiono, w różnych stosunkach molowych przez inny kwas dikarboksylowy - ADA. Dodanie kwasu o krótszej długości łańcucha alifatycznego niż C18 jak w DFA, był również kluczowy dla poprawy kompatybilności układu z PVC, co zostanie omówione w kolejnym podrozdziale pracy doktorskiej. Syntezy jednoetapowe PD_09, PD_10 oraz PD_19 udowodniły, że wzrost ilości stosowanego ADA przyczynia się do obniżenia średniej M_w i lepkości (rysunek 20), która przy podobnych wartościach M_w produktów w syntezach z grupy B, jest tu prawie dwukrotnie mniejsza. Jednocześnie większa ilość ADA kosztem DFA prowadzi do niewielkiego wzrostu gęstości oraz jaśniejszej barwy, zgodnie ze skalą jodową lub Hazena.



Rysunek 20: Zestawienie lepkości oraz średniej M_w dla wybranych produktów syntez jednoetapowych

Synteza PD_13 stanowiła tzw. próbę odniesienia, gdzie zastosowano w syntezie oligoestru tylko kwas dikarboksylowy ADA, aby porównać na ile obecność kwasów tłuszczowych wpływa na właściwości produktu. Nieoczekiwanie okazało się, że produkt PD_13 przez około dwa lata był bezbarwny i transparentny, po czym pojawiła się w nim niewielka ilość osadu. Porównano go z produktem PD_03 na bazie DFA, gdzie skład pozostałych substratów (TEG, 2-EH) i ich stosunek jest zbliżony. Otrzymanie związków oligomerycznych w tych syntezach potwierdzono analizą SEC, w której wyznaczono średnią M_w : 4720 Da dla PD_03 i 2490 Da dla PD_13. Z kolei analiza NMR potwierdziła powstanie związków oligoestrowych, gdzie zarejestrowano charakterystyczne sygnały protonów grup $-CH_2-COO-$ pochodzących z jednostek ADA lub DFA w zakresie 2,25–2,42 ppm oraz protonów grup $-CH_2OOC-$ pochodzących z jednostek 2-EH w zakresie 3,94–4,02 ppm i z TEG w zakresie 4,20–4,27 ppm na widmach 1H NMR (Rys. 19). Dodatkowo, charakterystyczne sygnały atomów węgla grup estrowych są widoczne na widmach ^{13}C NMR: przy 173,5 ppm dla połączenia jednostek ADA z 2-EH oraz 173,2 ppm dla ADA z TEG w próbce PD_13 (niebieska linia, rysunek 21), a także przy 174,2 ppm dla DFA z 2-EH oraz 173,9 ppm dla DFA z TEG w próbce PD_03 (zielona linia, rysunek 21).

Ponownie zaobserwowano, że ilość 2-EH dodana do procesu ma zasadniczy wpływ na długość łańcuchów oligoestrów czy lepkość. Natomiast znacznie mniejszy wpływ na średnią M_w i lepkość ma to czy jest to synteza jednoetapowa, gdzie 2-EH jest już zadozowany od początku reakcji, czy jest to synteza dwuetapowa gdzie 2-EH jest wprowadzony w II etapie po osiągnięciu $LK \approx 30\div 40$ mgKOH/g półproduktu. W syntezie dwuetapowej średnia M_w i lepkość bardzo mocno wzrastają w pierwszym etapie – budowy łańcucha oligoestrowego, jednak

dodatek 2-EH w drugim etapie umożliwia łatwiejszą kontrolę tych parametrów, które można zwiększać lub zmniejszać poprzez czas prowadzenia tego etapu. Często jednak w skali przemysłowej duża lepkość mieszaniny reakcyjnej w pierwszym etapie wybranych syntez utrudnia mieszanie. W takim przypadku łatwiej prowadzić proces jednoetapowo, w którym łańcuchy oligoestrów wzrastają stopniowo, a wszystkie reagenty są wprowadzane razem, na początku.

Od syntezy PD_20 zbadano również parametry produktów przy otrzymywaniu których stosunek DFA:ADA wynosi 1:4. Obliczono, że przy takim stosunku molowym obu kwasów udział DFA opartego w 100% na surowcach odnawialnych wynosi w produkcie końcowym 20-25 %mas. W PD_25 przetestowano inny katalizator – octan cynku, który okazał się być nieefektywny, ze względu na otrzymanie mętnego produktu. Prawdopodobnie wynika to z rozkładu katalizatora w trakcie procesu do tlenku cynku, ze względu na obecność wody.

W syntezach grupy C przetestowano również przeprowadzenie syntezy III-etapowej, w której po uzyskaniu trimeru ADA z TEG dodawano w II etapie DFA a w III etapie 2-EH. Niezależnie od stosunków molowych DFA:ADA= 1:6 (PD_11) lub DFA:ADA= 1:9 (PD_14) powstały produkt był niestabilny w czasie przechowywania i już po kilku dniach od zakończenia syntezy wydzielał się osad. Dwa niemieszające się układy były z kolei efektem zmieszania produktów syntezy DFA z 2-EH i ADA z TEG, który przetestowano w syntezie PD_12. Wynika to z dużej różnicy polarności obu półproduktów. Celem syntezy III-etapowej był test, kiedy optymalnie należy dozować DFA do układu, pamiętając że jest to związek hydrofobowy. Opisane syntezy PD_11, PD_12, PD_14 i PD_15 dowiodły, że aby otrzymać stabilny produkt, DFA musi być obecny w układzie od początku procesu.

Skład ilościowy i jakościowy produktów syntez próbowano analizować za pomocą chromatografii gazowej lub wysokosprawnej chromatografii cieczowej, jednak ze względu na obecność w strukturze długołańcuchowych cząsteczek DFA, te proste metody analityczne okazały się nieefektywne i prowadziły do zanieczyszczenia kolumny chromatograficznej. Do oznaczenia takich związków z próbki powinno się wyizolować część polarną oraz niepolarną metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Następnie frakcje niepolarne można ilościowo oznaczyć technikami grawimetrycznymi, a frakcje polarne po transestryfikacji zbadać za pomocą wysokotemperaturowej chromatografii gazowej [142-144]. Ze względu na dużą ilość próbek i czasochłonny proces badań, w pracy doktorskiej zdecydowano się oznaczać oligomeryczne produkty syntez oraz próbki pobierane w trakcie procesu wyłącznie za pomocą SEC oraz poprzez LK. Ilość nieprzereagowanych grup kwasowych świadczy o postępie reakcji. Niezależnie czy syntezę prowadzono jednoetapowo

czy dwuetapowo, sumaryczna ilość moli grup hydroksylowych [-OH] była większa od ilości moli grup karboksylowych [-COOH], a nadmiar mieścił się najczęściej w przedziale 1,10-1,35. W związku z tym proces prowadzono do całkowitego przereagowania grup kwasowych. Z kolei destylacja 2-EH bezpośrednio po syntezie pozwalała na usunięcie jego nadmiaru.

Syntezy z grupy D stanowiły pewne modyfikacje w składzie syntez z grupy C, gdzie część ADA lub całość zastępowano innym kwasem dikarboksylowym SA, SAD lub TPA, bądź w zamian TEG stosowano inny glikol DEG, NPG, MPD, EG, PG. W niektórych przypadkach testowano tylko układy odniesienia bez DFA (PD_21, PD_33, PD_38 i PD_39), obserwując pojawiające się problemy w trakcie syntezy lub po jej zakończeniu (np. krystalizacja). Przykładowo, reakcja ADA z EG i PG oraz 2-EH (PD_21) trwała zdecydowanie dłużej 33h w porównaniu do 9h reakcji z TEG (PD_13). Produkt PD_18, gdzie zastosowano DEG w zamian TEG (odpowiednik PD_17), miał zgodnie z oczekiwaniem nieco mniejszą średnią M_w (1510 Da, a PD_17 - 1840 Da) i lepkość (170 mPa·s, a PD_17 - 260 mPa·s). Z kolei zastąpienie części ADA przez TPA (PD_23 i PD_24) miało na celu poprawę kompatybilności plastyfikatora z PVC przez siły van der Waals'a, co zostało opisane w przeglądzie literaturowym pracy. Jednak słabsza reaktywność TPA od ADA prowadziła do niecałkowitego przereagowania, a produkt miał bardzo ciemną barwę. Podobnymi właściwościami cechuje się produkt z udziałem SAD (PD_29). Jednocześnie ten plastyfikator szybko wypadał się z matrycy polimerowej, co zostanie omówione w kolejnym podrozdziale. W wyborze kwasów dikarboksylowych SA i SAD kierowano się pochodzeniem naturalnym tych surowców. SA jest związkiem o stosunkowo długim łańcuchu alifatycznym C10, najczęściej pozyskiwanym z oleju rycynowego [62-63]. W przypadku zastosowania SA prowadziło do otrzymania oligoestru o stosunkowo jasnej barwie, który jednak po kilku dniach całkowicie krystalizował. Produkt otrzymany w tzw. próbie odniesienia (bez udziału DFA – PD_33), również skryształizował. Wykonano również syntezę z DEG (PD_36), aby zwiększyć procentowy udział wiązań estrowych. Efekt był odwrotny do zamierzonego, gdyż mieszanina reakcyjna krystalizowała niemal natychmiast po wychłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej. Wykorzystanie w jednej syntezie SA oraz ADA w stosunku 1:1 prowadziło do niecałkowitego przereagowania kwasu/ów, na co wskazuje LK, przy otrzymaniu produktu o bardzo ciemnej barwie. Dodatek glikolu o większej funkcyjności, TMP ($f=3$) prowadził do sieciowania układu, które w zależności od ilości dodanego glikolu miało miejsce po 1h od rozpoczęcia procesu (PD_38) lub po kilku dniach od jego zakończenia (PD_39). Synteza SA z udziałem bardziej rozgałęzionego glikolu – NPG, powodowała powstanie mętnego produktu o większej lepkości,

z którego po 2-3 tygodniach wytrącił się osad. Każdy z użytych innych od ADA kwasów dikarboksylowych i innych od TEG glikoli miał swoje wady, które albo uniemożliwiły powstanie stabilnego produktu w czasie przechowywania, albo nie nadawały się jako efektywny plastyfikator do PVC.

Produkty syntez z grupy E są tożsame z wybranymi syntezami z grupy C, tylko otrzymywane w większej skali, co niejednokrotnie prowadziło do wydłużenia czasu reakcji, aby uzyskać odpowiednie wartości LK. Wybrano syntez w których stosunek DFA:ADA wynosił 1:4, tak aby otrzymać plastyfikator który zawiera 20-25 %mas. surowca odnawialnego. Minimalna zawartość surowców biodegradowalnych lub pochodzących ze źródeł odnawialnych, pozwalająca zaklasyfikować produkt do takiej grupy, nie jest jednoznacznie określona, jednak w przemyśle często mówi się, że powinno to być nie mniej niż $\frac{1}{3}$ lub $\frac{1}{4}$ masy otrzymanego produktu, co wykorzystano w badaniach.

Po wstępnych badaniach kompatybilności, omówionych w dalszej części pracy, wybrano również do syntezy w większej skali, układ w którym stosunek DFA:ADA wynosił 1:9 oraz 1:12. Stosunek molowy grup hydroksylowych do karboksylowych wynosił 1,10 oraz 1,35, co wiąże się z zastosowanym nadmiarem 2-EH w układzie. Jako katalizator zastosowano Fascat 4100 w ilości 0,2-0,3 %mas. Proces prowadzono zazwyczaj dwuetapowo, ale również dwie syntez wykonano jednoetapowo. Jak wspomniano wcześniej, proces prowadzony dwuetapowo ułatwia otrzymanie produktu o określonej lepkości lub średniej M_w , jednak czasami w pierwszym etapie syntezy lepkość jest tak duża, że w skali przemysłowej należy skorzystać z procesu jednoetapowego, aby nie doprowadzić do uszkodzenia mieszadła mechanicznego. Syntez w większej skali prowadzono w reaktorze szklanym, w którym w łatwy i kontrolowany sposób można obniżać ciśnienie, co powodowało, że następny etap destylacji nieprzereagowanego alkoholu 2-EH stał się integralną częścią syntezy. Jednocześnie obniżenie ciśnienia pod koniec procesu nie wymagało podnoszenia temperatury powyżej 185 – 190 °C, sprzyjało to jaśniejszej barwie produktu. Każdy z nich poddawano także procesowi odbarwiania 60% wodnym roztworem nadtlenku wodoru w temperaturze nieprzekraczającej 95 °C, obniżając barwę w skali jodowej lub Hazena. W ramach innych badań wyznaczono maksymalną dopuszczalną ilość 60% nadtlenku wodoru, która wynosi 0,5 – 1,0 dm³ na każde 1000 kg polimeru.

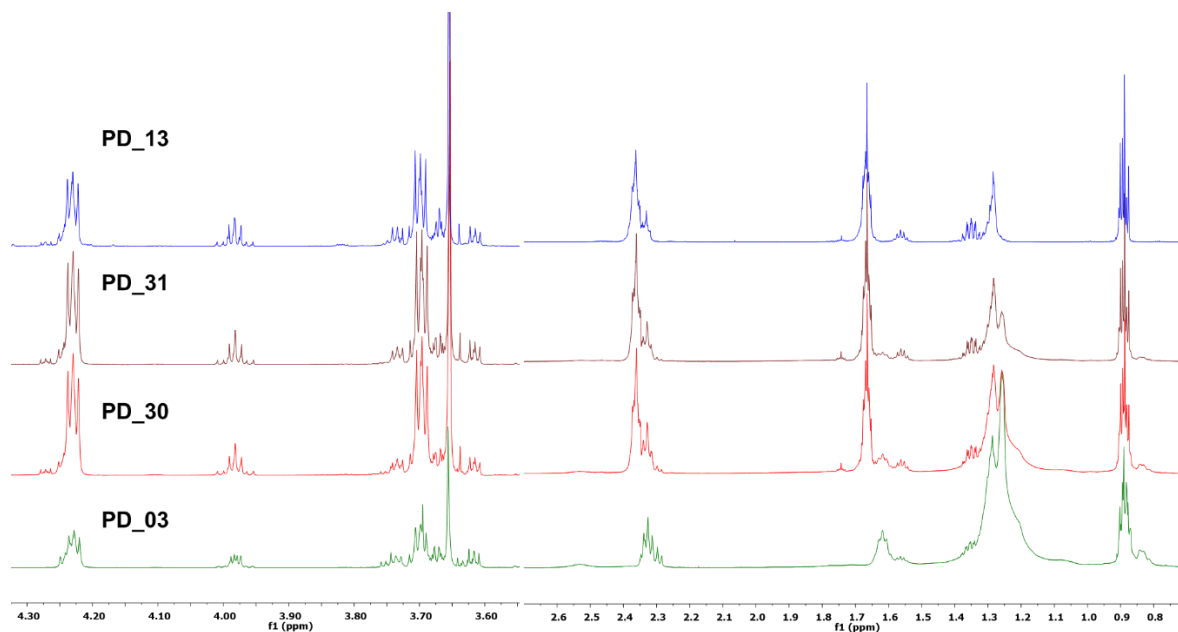
Zaobserwowano, że syntez o takim samym składzie molowym surowców, nawet przy zwiększeniu masowo wsadu, są powtarzalne pod warunkiem, że czas pomiędzy poszczególnymi etapami syntez do osiągnięcia odpowiedniej LK jest zbliżony. Najbardziej

widoczne zmiany w różnicach średniej M_w i lepkości, przy takim samym składzie mieszaniny reakcyjnej, ale przy zmianie czasu trwania syntezy, obserwowano dla układu DFA:ADA=1:4. I tak dla PD_27 z czasem syntezy 29h $M_w = 3740$ Da, $\eta = 1320$ mPa·s, dla PD 28 z czasem 23h, $M_w = 4330$ Da, $\eta = 1700$ mPa·s, a dla PD 30 z czasem 17h, $M_w = 4760$ Da, $\eta = 2090$ mPa·s. Im dłuższy był czas syntezy, tym mniejsza była średnia M_w , co jest prawdopodobnie wynikiem reakcji transestryfikacji. 2-EH reaguje nie tylko z grupami karboksylowymi, ale również z grupami estrowymi (alkoholiza), z powodu jego nadmiaru. Prowadzi to do zmniejszenia masy cząsteczkowej. Potwierdzeniem tego jest synteza PD_45 z większym nadmiarem 2-EH, gdzie n_{OH}/n_{COOH} wynosi 1,35, gdzie po 18h otrzymano produkt o $M_w = 3090$ g/mol, a $\eta = 660$ mPa·s, (w poprzednich syntezach n_{OH}/n_{COOH} wynosi 1,10). Przy czym istotnym jest czy 2-EH jest wprowadzony od początku reakcji (synteza jednoetapowa – PD_46) czy w II etapie syntezy. Porównując produkt PD_45 po 18h syntezy dwuetapowej (wartości M_w i η wymienione powyżej) z produktem PD_46 po 16h syntezy jednoetapowej, gdzie $M_w = 4200$ Da, a $\eta = 1420$ mPa·s, można zauważyć, że produkt syntezy jednoetapowej charakteryzuje się większą średnią M_w i ponad 2-krotnie większą lepkością.

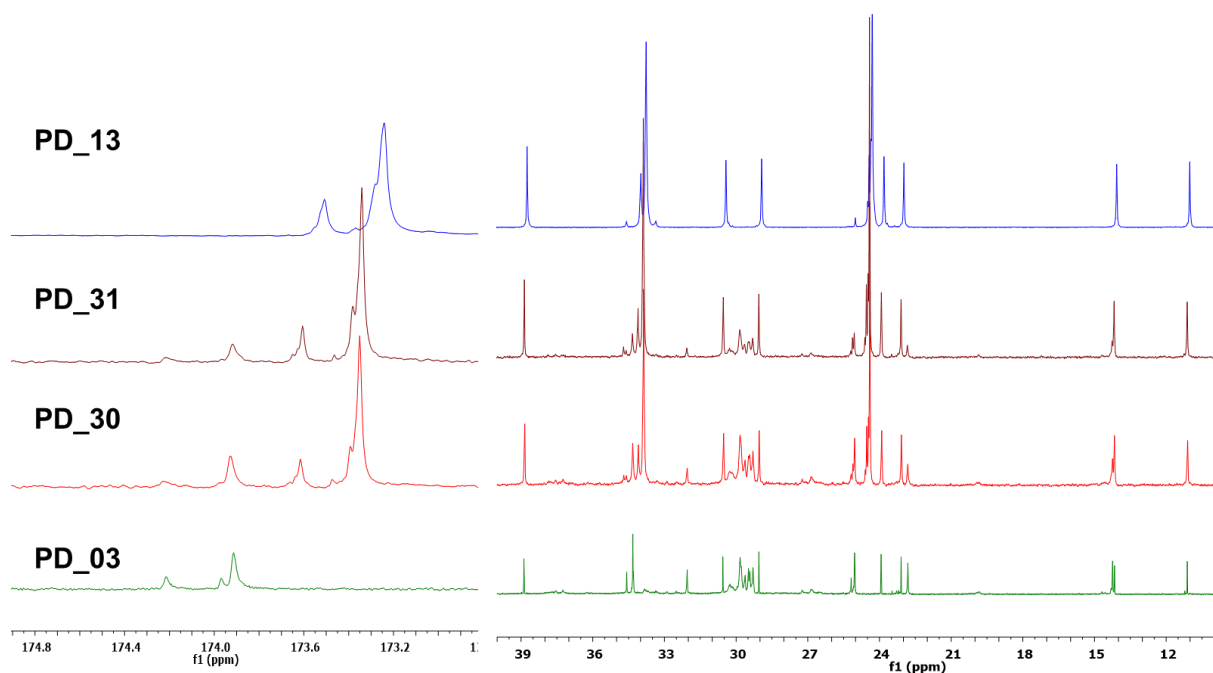
Mniejszy wpływ czasu na powtarzalność syntezy widoczny jest dla stosunku molowego DFA:ADA 1:9. Dla PD_31 po czasie syntezy 26h $M_w = 3840$ Da i $\eta = 1100$ mPa·s, a dla PD_37 po czasie syntezy 21h $M_w = 3920$ Da i $\eta = 1220$ mPa·s.

Analizy 1H i ^{13}C NMR potwierdziły, że otrzymano plastyfikatory oligoestrowe zawierające jednostki DFA i ADA. Rysunek 21 przedstawia porównanie widm 1H NMR próbek oligoestrów jako produktów reakcji DFA, ADA, TEG i 2-EH - PD_30 gdzie $n_{DFA}:n_{ADA} = 1:4$ oraz PD_31 gdzie $n_{DFA}:n_{ADA} = 1:9$ oraz próbek odniesienia PD_03 (produkt reakcji DFA, TEG i 2-EH) i PD_13 (produkt reakcji ADA, TEG i 2-EH). Na widmach próbek PD_30 i PD_31 widoczne są charakterystyczne sygnały protonów grup metylenowych przy grupie estrowej ($-CH_2-COO-$) w zakresie 2,25–2,43 ppm utworzonej w reakcji DFA i ADA z glikolem lub alkoholem oraz protony grup metylenowych przy grupie estrowej ($-CH_2OOC-$) w zakresie 3,94–4,30 ppm powstałej w wyniku reakcji TEG z DFA i ADA. Dodatkowo, obecność sygnałów grup metylowych (0,80–0,85 ppm) oraz grup metylowych (1,59–1,67 ppm) z łańcucha alifatycznego DFA, które nie nakładają się na sygnały jednostek 2-EH (rysunek 21), potwierdza obecność jednostek DFA w otrzymanym plastyfikatorze. Z kolei na rysunku 22 przedstawiającym widma ^{13}C NMR widoczne są sygnały atomów węgla grup estrowych: 173,25–173,52 ppm (TEG z ADA), 173,60 ppm (2-EH z ADA), 173,92 ppm (TEG z DFA), 174,21 ppm (2-EH z DFA). Obecność sygnałów grup metylenowych w zakresie 29,17–30,57

ppm, o większej intensywności w PD_30 (DFA:ADA = 1:4) niż w PD_31 (DFA:ADA = 1:9), potwierdza wbudowanie DFA w strukturę oligoestru. Podobnie wysoka intensywność sygnałów grup metylenowych w zakresie 24,18–24,76 ppm i 33,61–34,21 ppm potwierdza obecność ADA w strukturze otrzymanego produktu.

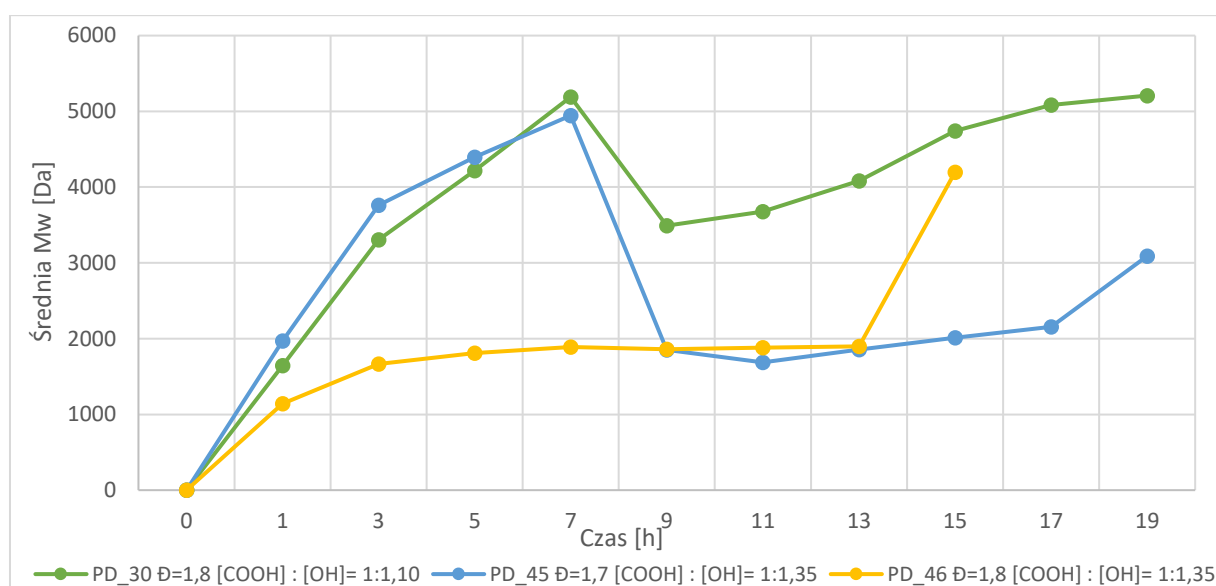


Rysunek 21: Porównanie fragmentów widm ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) plastyfikatorów na bazie DFA i ADA (PD_30 i PD_31), plastyfikatora na bazie DFA (PD_03) oraz plastyfikatora na bazie ADA (PD_13).



Rysunek 22: Porównanie fragmentów widm ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) plastyfikatora na bazie DFA i ADA (PD_30 i PD_31), plastyfikatora na bazie DFA (PD_03) oraz plastyfikatora na bazie ADA (PD_13).

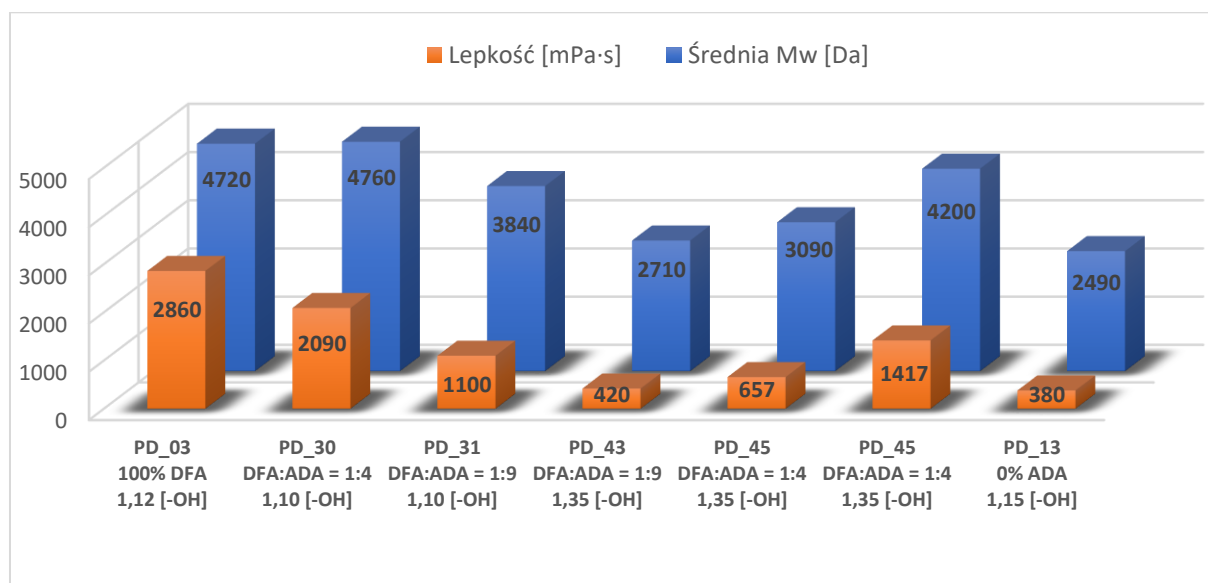
Zasadniczo syntezy prowadzono w dwóch etapach. W pierwszym następowała budowa łańcucha oligoestru z udziałem DFA, ADA i TEG, a gdy LK dwóch kolejnych próbek pobieranych co 2h nie różniły się więcej niż o 3–5 mgKOH/g lub LK wynosiła około 30 mgKOH/g, do układu reakcyjnego dodawano 2-EH, rozpoczynając tym samym drugi etap. 2-EH wprowadzano w takiej ilości, aby stosunek molowy grup hydroksylowych reagentów (pochodzących z 2-EH i TEG) do grup karboksylowych (pochodzących z ADA i DFA) wynosił 1,10 lub 1,35. Wprowadzenie 2-EH powodowało gwałtowne obniżenie lepkości układu na skutek jego rozcieńczenia oraz zmniejszenie średniej M_w , co zobrazowano na rysunku 23 dla syntezy PD_30 i PD_45. Następnie wartość M_w nieznacznie wzrastała na skutek kondensacji cząsteczek 2-EH z grupami karboksylowymi, co powodowało zakończenie łańcuchów makrocząsteczek grupami 2-etyloheksylowymi. Pod koniec syntezy PD_45 i PD_46 przeprowadzono destylację, w wyniku której wartość M_w wzrosła. W przypadku PD_30, gdzie nadmiar grup -OH wynosił 1,10 - przereagował cały alkohol 2-EH i nie odebrano destylatu.



Rysunek 23: Zależność średniego ciężaru cząsteczkowego w funkcji czasu wybranych syntez jedno- i dwuetapowych

Ilość 2-EH miała zasadniczy wpływ na średnią masę cząsteczkową i lepkość końcowego produktu - plastyfikatora. Rysunek 24 porównuje te dwie wartości w poszczególnych produktach. Próbką PD_43, w której zastosowano znacznie więcej 2-EH niż w analogicznej PD_31 (z użyciem tej samej ilości pozostałych surowców, w tym DFA), charakteryzowała się znacząco niższą lepkością i średnią masą cząsteczkową, podobnie próbka PD_45 w porównaniu z PD_30. Redukcja M_w o około 1000 Da (PD_43 vs PD_31) lub o prawie 2000 Da (PD_45 vs PD_30) przy porównywalnym wskaźniku dyspersji (Tabela 5) wynikała najprawdopodobniej z reakcji transestryfikacji łańcuchów oligoestrów przez 2-EH podczas destylacji próżniowej.

Ponadto, większa ilość 2-EH prowadziła do szybszej estryfikacji wolnych grup kwasowych i uzyskania LK poniżej 1 mgKOH/g, co było kryterium zakończenia syntezy. Przy większym udziale DFA w syntezie, czyli DFA:ADA = 1:4 i tej samej ilości 2-EH, gdzie stosunek molowy n_{OH}/n_{COOH} był 1,1 uzyskano plastifikator o wyższej M_w = 4760 Da (PD_30), natomiast dla DFA:ADA = 1:9, średnia M_w = 3840 Da (PD_31). W przypadku gdy stosunek molowy n_{OH}/n_{COOH} wynosił 1,35, średnie M_w były porównywalne. Dla PD_45 gdzie DFA:ADA = 1:4, M_w = 3090 Da, a dla PD_46 gdzie DFA:ADA = 1:9 M_w = 2710 Da. Zakończenie łańcucha plastifikatora grupą 2-etyloheksylową poprawia jego rozpuszczalność i korzystnie wpływa na proces plastyfikacji [37].



Rysunek 24: Zestawienie lepkości (25 °C) i średniej M_w wybranych produktów syntez

Wybrane syntez (PD_41, PD_46) prowadzono jednoetapowo tzn. 2-EH wprowadzano razem z innymi reagentami na początku syntezy, zapobiegając gwałtownemu wzrostowi lepkości w początkowym etapie syntezy. Przy jednoetapowej syntez lepkość układu rosła liniowo, jednak trudniej było ją kontrolować w miarę postępu reakcji, a w konsekwencji produkt cechował się większą M_w i lepkością (rysunek 21, 22; PD_45 vs PD_46). Przeprowadzono dwie syntez o identycznym składzie ilościowym i jakościowym, przy czym pierwsza (PD_45) była prowadzona dwuetapowo, a kolejna (PD_46) poprzez wprowadzenie wszystkich reagentów od razu na początku reakcji. Pod koniec syntezy oddestylowano nieprzereagowany 2-EH. Okazało się, że po syntez jednoetapowej PD_46, odebrano niemal 2 razy więcej 2-EH (149 g) w stosunku do nieprzereagowanego 2-EH w syntez dwuetapowej (PD_45 – 76 g 2-EH). W syntez jednoetapowej 2-EH wbudowuje się w strukturę łańcucha, uniemożliwiając jego dalszą propagację. W dwuetapowej syntez degraduje utworzone

łańcuchy i wbudowuje się w ich strukturę. Niewykluczone, że gdyby synteza jednoetapowa PD_46 była prowadzona odpowiednio długo, większa ilość 2-EH wbudowałaby się w strukturę oligoestru, jednak byłoby to nieuzasadnione ekonomicznie w stosunku do procesu dwuetapowego i prawdopodobnie prowadziłyby do powstania produktu o ciemniejszej barwie. W przypadku prowadzenia procesu w skali technicznej, oddestylowany 2-EH z powodzeniem można zawrócić do zbiornika surowca, gdyż czystość destylatu i alkoholu dozowanego do procesu są na zbliżonym poziomie, przekraczającym 99 %mas.

5.2. Folie PVC z plastyfikatorem otrzymywane metodą wylewania z roztworu THF

W celu wstępnego określenia kompatybilności otrzymywanych oligoestrów z PVC, zastosowano prostą metodę wytwarzania folii PVC poprzez wylewanie ich z roztworu w THF. Metoda ta pozwoliła na wstępną selekcję otrzymanych plastyfikatorów w mniej kosztowny sposób niż wytwarzanie wyprasek z granulatów uzyskanych metodą dry-blend na wylączarce dwuślimakowej. Plastyfikatory, które przede wszystkim nie „wypacały się” z folii PVC i dla których otrzymane folie wykazywały podobne właściwości do folii otrzymanych z DEHT, zostały wybrane do kolejnego etapu testowania – przygotowania suchej mieszanki PVC.

Wyniki przeprowadzonych testów kompatybilności w oparciu o otrzymane folie PVC, zebrano w tabeli 7. Plastyfikatory oparte jedynie na kwasie DFA (grupa B) okazały się niekompatybilne z PVC. Wszystkie folie oparte na produktach syntez z grupy B wykazywały podobne właściwości, dlatego w tabeli 7 oraz w dalszych rozważaniach przedstawiono wyniki dla folii PD_03 jako głównego przedstawiciela tej grupy syntez. Wszystkie folie otrzymane z oligoestrami z grupy B, po odparowaniu THF-u w temperaturze pokojowej były niejednorodne, miały białe przebarwienia – prawdopodobnie w miejscach, gdzie plastyfikator nie był obecny. Podczas suszenia próżniowego powierzchnia folii stawała się tłusta i sztywna. W stosunkowo krótkim czasie folie te uzyskiwały właściwości podobne do nieplastyfikowanej folii, która również była biała i sztywna. Zostało to również potwierdzone za pomocą analizy DSC. Oznaczona T_g folii PVC uzyskanej z PD_03 wyniosła 79 °C, prawie tyle samo co dla nieplastyfikowanego PVC, dla którego $T_g=80$ °C (Tabela 7).

Kompatybilność między plastyfikatorem a polimerem zależy od takich parametrów jak: polarność (na co wpływ ma obecność określonych grup chemicznych), ogólna długość łańcucha, liczba grup hydroksylowych, liczba grup estrowych oraz masa cząsteczkowa plastyfikatora. Aby uzyskać wysoki stopień kompatybilności, polarność plastyfikatora i polarność polimeru muszą być na podobnym poziomie, co warunkuje, że siły kohezji mają

zbliżone wartości. Cząsteczki DFA mają niestety bardzo ograniczoną polarność, ze względu na długie łańcuchy alifatyczne. Dlatego zastosowanie tylko tego kwasu w reakcji polikondensacji, nie pozwoliło na uzyskanie dobrego plastyfikatora do PVC. W dalszych badaniach zdecydowano o dodatku ADA w różnym stężeniu, a następnie także innych kwasów dikarboksylowych (oprócz DFA) do syntezy plastyfikatora. Zgodnie z literaturą, PVC z alifatycznymi (poli/oligo)estrami jest kompatybilny głównie dzięki tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy grupą karbonylową estru a atomem wodoru grupy $>C(H)Cl$ jednostek powtarzalnych polimeru oraz oddziaływań elektrostatycznych (van der Waalsa). Dodatkowo, z badań opublikowanych w literaturze wynika, że istotny jest stosunek grup $-CH_2-$ do grup $>C=O$ w (poli/oligo)estrze, a najlepsze rezultaty uzyskuje się, gdy stosunek ten wynosi między 4 a 10 [20, 37, 133]. Tabela 7 przedstawia podsumowanie wstępnej oceny ogólnych właściwości folii PVC otrzymanych przy użyciu wybranych plastyfikatorów. Folie, które posiadały podobne wady grupowano w tym samym wierszu. Jeśli folia wykazywała określone cechy: transparentność, elastyczność i suchą powierzchnię, oznaczano ją symbolem „+”. W przeciwnym razie wstawiano znak „-”. Do dalszych badań wybierano tylko te plastyfikatory, dla których folie otrzymały trzy znaki „+”, a produkt syntezy okazał się stabilny w czasie przechowywania. W praktyce były to produkty syntez z grupy E, dlatego otrzymano je w większej skali.

Tabela 7: Właściwości folii PVC - wstępny test kompatybilności

Grupa syntezy	Symbol folii PVC	Transparentność	Elastyczność (Czy folię można łatwo zgiąć?)	Czy powierzchnia folii jest sucha?	T _g [°C]	Zaklasyfikowany do tworzenia dryblend PVC?
-	Folia PVC bez plastyfik.	- biała barwa	- sztywna	+	80	próbka odniesienia
-	DEHT_folia	+	+	+	-14	próbka odniesienia
A	PD_01_folia	-	-	-	80	- tłusta powierzchnia
B	PD_03_folia (i pozostałe z grupy B)	-	- sztywna	- tłusta powierzchnia	79	- nietransparentna folia z białymi przebarwieniami
C	PD_09_folia PD_10_folia	+/-	+/-	+/-	b.d.	- Zaczyna tracić pozytywne właściw. po 3 dn.
	PD_11_folia PD_12_folia PD_14_folia	+	+	+	-22	- osad w produkcji
	PD_13_folia	+/-	+/-	-	-25	-

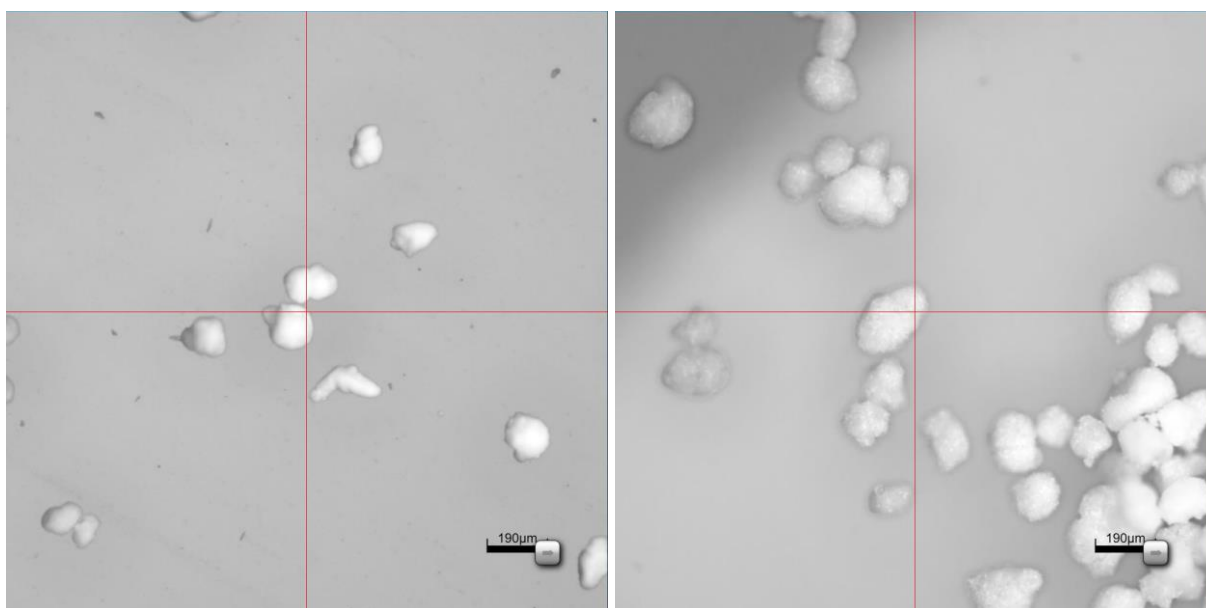
	częściowo matowa	częściowo sztywna	tłusta po kilku dniach		Traci pozytywne cechy po czasie
					+
PD_16_folia				-22	zaklasyfikowane do
÷	+	+	+	÷	syntezy w większej
PD_19_folia				-29	skali
					-
PD_25_folia	-	+	+	-29	mętny osad plastyfikatora na powierzchni
		+/-			-
PD_23_folia	+	częściowo	+	-26	żółta barwa
PD_24_folia		sztywna			
		+/-	-		-
D PD_29_folia	+		tłusta powierzchnia	-37	brak kompatybilności
					-
PD_32_folia				-19	folia wykonana
PD_33_folia	+	+	+	÷	przed krystalizacją
PD_36_folia				-23	produktu
					+
PD_30_folia	+	+	+	-28	
					+
PD_31_folia	+	+	+	-27	
			+/-		
E PD_41_folia	+	+	tłuste plamki po czasie	-25	+
PD_43_folia	+	+	+	-29	+
					+
PD_45_folia	+	+	+	-29	w mieszaninie z DEHT

b.d. – brak danych – T_g zmieniała się z czasem

5.3. Dry-blendy PVC

Suche mieszanki PVC (dry-blendy) przygotowano z wybranymi plastyfikatorami (grupa E), wytypowanymi na podstawie wstępnych testów kompatybilności. Plastyfikatory w dry-blendach stosowano w ilości 50 phr każdy. Dry-blendy wykorzystano do wytworzenia granulatów na wylączarce dwuślimakowej, a następnie wykonano z nich arkusze o grubości około 2 mm przy użyciu prasy hydraulicznej. Wszystkie mieszanki PVC zostały przygotowane w ten sam sposób, przy zachowaniu tych samych ilościowych i jakościowych składników, tych samych czasów kondycjonowania próbek oraz stosując tę samą metodę badawczą - co było niezbędnym założeniem, aby bezpośrednio porównać właściwości gotowych wyrobów różniących się jedynie zastosowanym, syntetyzowanym plastyfikatorem. Przeprowadzono analizy właściwości termicznych, mechanicznych i fizyko-chemicznych próbek wyciętych z arkuszy plastyfikowanego PVC i porównano je z próbkami PVC plastyfikowanymi komercyjnie dostępnymi DEHT lub DEHA.

Ziarno PVC-S oraz dry-blendę PVC z plastyfikatorem i dodatkami, zbadano pod mikroskopem optycznym (cyfrowym). Obserwowane obrazy mikroskopowe przedstawiono na rysunku 25. Obserwowane ziarno PVC-S ma chropowatą, porowatą powierzchnię bez dodatkowych powłok. Każde ziarno jest oddzielne, bez oznak sklejan. Dry blenda wykazuje co najmniej częściowe pokrycie ziaren plastyfikatorem, co powoduje że ich rozmiar jest większy, a powierzchnia jest bardziej gładka i błyszcząca. Częstki dry-blendy sklejają się ze sobą i tworzą aglomeraty, co jest widoczne na rysunku 25b. Przy tworzeniu dry-blend plastyfikator pokrywa ziarna PVC lub wnika w jego strukturę. Ze względu na dodatek kredy jako wypełniacza cząstki są białe.



Rysunek 25: Porównanie pod mikroskopem optycznym cząsteczek PVC suspensyjnego (po lewej), 25a i dry blendy z plastyfikatorem (po prawej), 25b

Otrzymane dry-blendy poddawano granulacji z użyciem wylączarki. Temperatury stref grzewczych w wylączarce dwuślimakowej, temperaturę prasowania oraz czas grzania i chłodzenia prasy wyznaczono doświadczalnie. W przypadku prasy utrzymywanie zbyt wysokiej temperatury (powyżej 180 °C) powodowało przypalanie wypraski, co wpływa negatywnie na jej właściwości użytkowe. Efekt ten był związany z obecnością DFA, który już na etapie syntezy w zbyt wysokiej temperaturze powodował ciemnienie plastyfikatora. W przypadku wypraski otrzymywanej z udziałem DEHT temperatura nie powinna przekraczać 170 °C. Zbyt niska temperatura prasowania pozwala zobaczyć na wypraskach kształty niecałkowicie stopionych granulek. Taka wypraska jest „osłabiona” w miejscach łączy każdej z granul i w przypadku badania wytrzymałości na rozciąganie, zrywanie następuje właśnie w tych miejscach, a wytrzymałość mierzona w MPa jest zaniżona w stosunku do wyprasek, w których granulki są równomiernie stopione.

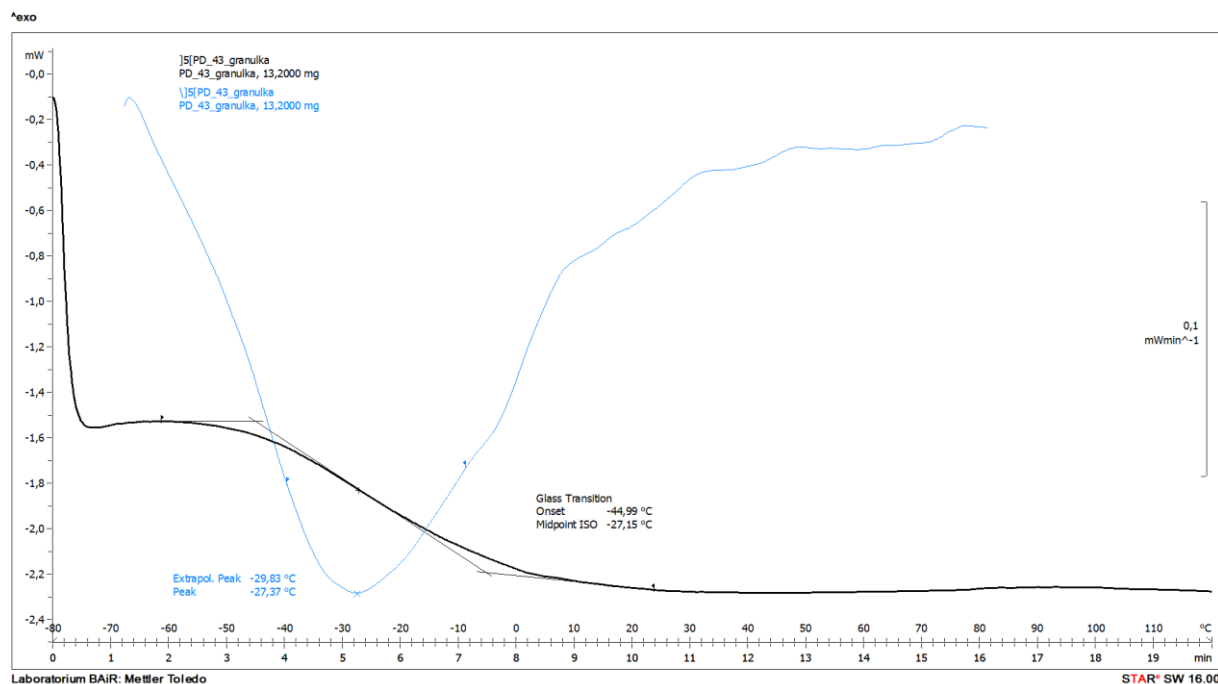
a) Właściwości termiczne

Charakterystyka termiczna granulatu uzyskanego po procesie wytłaczania dry-blend PVC została określona za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) w zakresie od 30 do 600 °C z szybkością grzania 20 °C/min oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w zakresie od -80 °C do 120 °C z wykorzystaniem cyklicznej metody: ogrzewanie-chłodzenie-ogrzewanie z szybkością nagrzewania i chłodzenia 10 °C/min. Wartości T_g uplastycznionego granulatu PVC z wybranymi oligoestrami opartymi na DFA oraz komercyjnymi plastyfikatorami: DEHT, DEHA przedstawiono w tabeli 8. Dodatkowo podano temperatury, przy których następowała utrata 5% masy (początek rozkładu), oraz temperatury dwóch etapów rozkładu (T_{d1}) mieszanek PVC, których wartości wyznaczono za pomocą pików pierwszej pochodnej, wyznaczonej graficznie na wykresie w programie STARe firmy Mettler Toledo. Rysunek 26 przedstawia wykres zmian ciepła w funkcji temperatury wraz z wyznaczoną T_g zarejestrowaną na aparacie DSC w sposób klasyczny – jako spadek linii bazowej oraz poprzez matematyczne wyznaczenie linii pierwszej pochodnej (kolorem niebieskim), którego pik również odpowiada wartości T_g . Na wykresie przedstawiono wyłącznie drugi bieg grzania, z którego wyznaczano T_g . Pierwszy bieg, zgodnie z dobrą praktyką wykonywania pomiarów, polegał na usunięciu historii termicznej tworzywa. Rysunek 27 przedstawia z kolei naniesione na siebie wykresy ubytku masy w funkcji temperatury, granulatów PVC uplastycznionych za pomocą syntezowanych plastyfikatorów (syntezy z grupy E) oraz DEHT i DEHA w celach porównawczych.

Tabela 8: Właściwości termiczne tworzywa PVC po wytłaczaniu

Symbol próbki	T_g [°C]	Temperatura [°C]		
		ubytek 5% masy próbki	T_{d1} – 1-szy stopień rozkładu próbki	T_{d2} – 2-gi stopień rozkładu próbki
PD_30 granulát	nd*	281	300	466
PD_31 granulát	-25	270	300	463
PD_41 granulát	-25	274	302	463
PD_43 granulát	-27	261	300	460
DEHT granulát	-16	265	286	475
DEHA granulát	-25	238	283	469

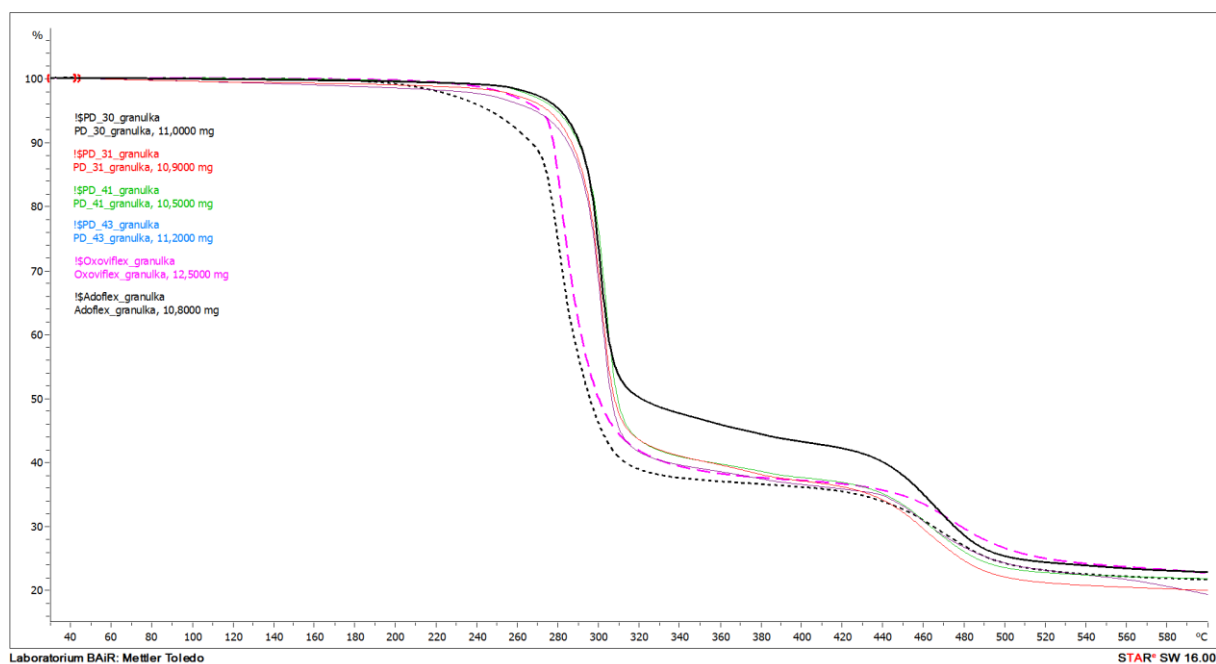
nd* - nie zdefiniowano



Rysunek 26: T_g wyznaczone metodą klasyczną (czarna linia) oraz metodą I pochodnej (niebieska linia) granulatu uplastycznionego PVC przy użyciu PD_43

Główną funkcją każdego plastyfikatora dodawanego do PVC jest obniżenie T_g tego polimeru, która dla czystego PVC wynosi około 80 °C (Tabela 7 – folia PVC bez plastyfikatora). Materiał PVC poniżej temperatury T_g staje się twardy i kruchy, co często uniemożliwia jego użytkowanie. Ten sam materiał powyżej T_g staje się bardziej elastyczny. Wartości T_g wynoszące -25 °C i -27 °C (tabela 8), uzyskane dla mieszanek PVC z nowymi plastyfikatorami PD_31, PD_41 i PD_43, świadczą o ich dobrym działaniu uplastyczniającym PVC. Oznacza to, że związki te zmniejszają oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy łańcuchami PVC i zwiększają wolną objętość pomiędzy makrocząsteczkami PVC. Wartości te są zbliżone do tych określonych wcześniej dla folii PVC uzyskanych metodą wylewania z roztworu THF. Porównując otrzymane wyniki z PVC uplastycznionym DEHT lub DEHA, można wyciągnąć wniosek, że plastyfikatory na bazie ADA powodują większe obniżenie T_g od plastyfikatorów na bazie TPA, dzięki czemu adypiniany są często nazywane plastyfikatorami niskotemperaturowymi [20, 61].

W przypadku arkusza PVC z plastyfikatorem PD_30 nie udało się oznaczyć temperatury T_g , ponieważ powierzchnia otrzymanego tworzywa po kilkudziesięciu godzinach stała się tłusta, co utrudniało pomiar. Wyjaśnienie tego efektu omówiono szczegółowo w dalszej części rozprawy doktorskiej.

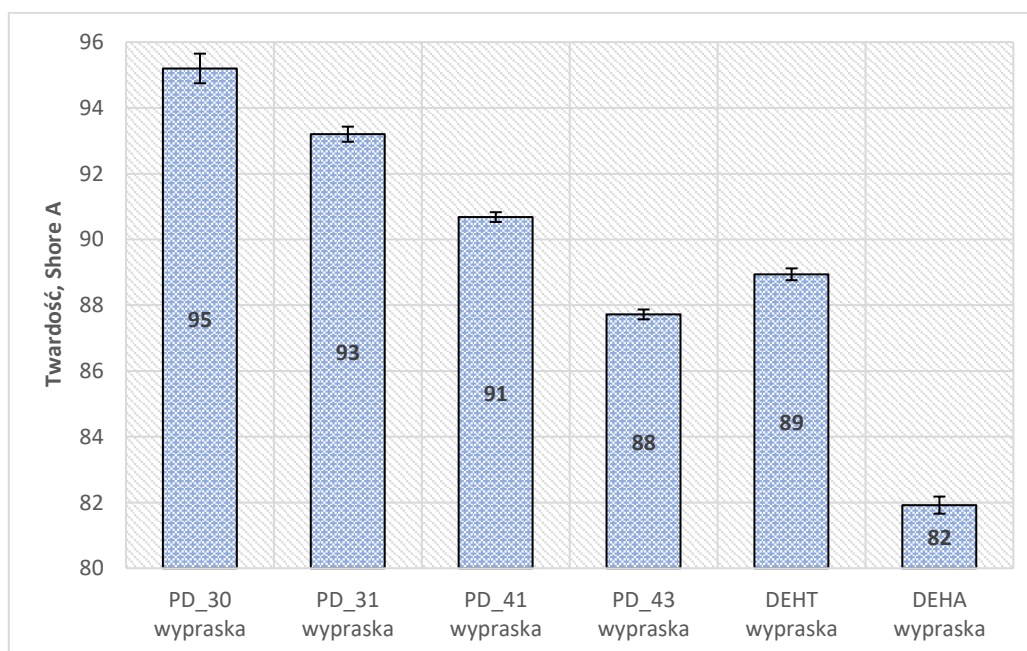


Rysunek 27: Zestawienie wykresów ubytku masy próbki w funkcji temperatury dla granulek PD_30 (linia czarna), PD_31 (linia czerwona), PD_41 (linia zielona), PD_43 (linia niebieska), DEHT (linia przerywana, różowa), DEHA (linia w postaci czarnych kropek) wyznaczone za pomocą TGA

W czasie rozkładu termicznego mieszanek PVC (analiza TGA) obserwowano utratę masy próbek przebiegającą w dwóch etapach. W pierwszym etapie rozkładu następowała największa utrata masy próbki, która wynosiła około 60% masy dla DEHA i DEHT odpowiednio w temperaturach 283 °C i 286 °C; około 55% masy dla PD_41, PD_43 i PD_31 oraz niecałe 50% masy dla PD_30 w temperaturze 300 °C. W tych temperaturach zachodzi przede wszystkim eliminacja HCl z PVC, prowadząca do powstawania struktur polienowych. Jednocześnie plastifikator, zwłaszcza ten o niskiej masie cząsteczkowej, może odparować. Wyższa temperatura pierwszego etapu rozkładu dla mieszanek z plastifikatorami na bazie DFA może być wyjaśniona właściwościami termostabilizującymi jednostek DFA oraz niższą lotnością tych związków w porównaniu do DEHT i DEHA. Podczas drugiego etapu, w zakresie temperatur 400–550 °C, szkielet polimerowy ulega rozpadowi głównie do węglowodorów aromatycznych i alifatycznych [12, 145]. Plastifikator o największej zawartości DFA (PD_30; czarna linia) rozłożył się w najmniejszym stopniu w pierwszym etapie, przy czym procentowy ubytek masy próbki w drugim etapie był zauważalnie większy dla granulki PD_30 (15,5%) niż dla PD_41 (zielona linia, 12,5%), w której DFA było najmniej. Wynika to ze stosunkowo wysokiej T_d Pripolu® 1009, którego wartość wyznaczona metodą TGA wynosi 404 °C. Im większa była zawartość DFA w próbce, tym większy ubytek masy obserwowano podczas drugiego etapu. Jeszcze mniejszy, około 10,5% ubytek masy w drugim etapie obserwowano dla granulek otrzymanych z DEHT.

b) Właściwości mechaniczne

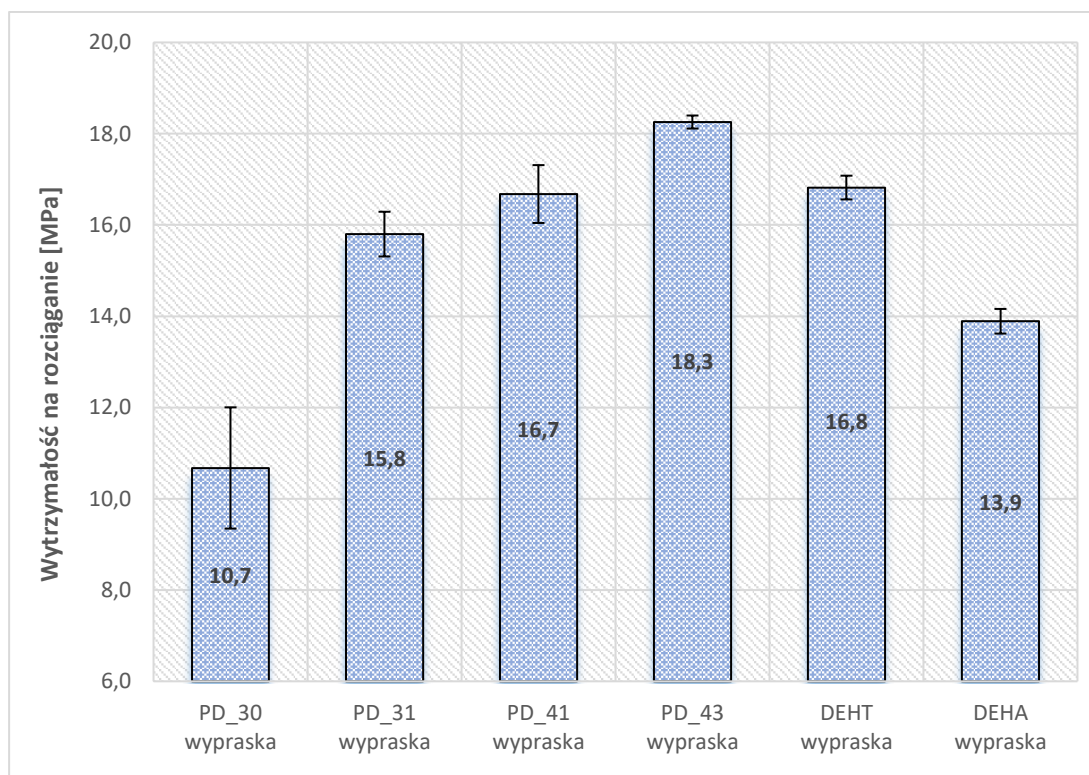
Twardościomierz Shore'a mierzy odporność różnych typów polimerów na wgniecenie. Skala Shore'a A jest preferowana dla mniej twardych tworzyw sztucznych, takich jak np. poliolefiny.. Im twardszy materiał, tym wyższa wartość uzyskana w teście, przy czym skala Shore'a A mieści się w zakresie od 0 do 100 punktów. Na wynik twardości PVC wpływa m.in. zawartość i rodzaj plastyfikatora, dlatego ze względu na jego migrację wartość twardości zmienia się w czasie. Uzyskany wynik twardości jest jednym z parametrów wytrzymałości mechanicznej wyrobu, jednak nie może być używany do prognozowania innych właściwości [146]. Na rysunku 28 przedstawiono wyniki oznaczenia twardości tworzyw PVC otrzymanych z wybranymi plastyfikatorami na bazie DFA oraz porównawczo z DEHT i DEHA. Uzyskane materiały z plastyfikatorami na bazie DFA mają twardość powyżej 85 ShA, co klasyfikuje je jako materiały twarde. Próbkę z plastyfikatorem PD_43 wykazały najniższą twardość 88 ShA, zbliżoną do próbek PVC z DEHT - 89 ShA. Wpływ na to prawdopodobnie ma masa cząsteczkowa PD_43 ($M_w = 2490$ Da) i lepkość ($\eta = 420$ mPa·s), które były niższe w porównaniu do PD_30, PD_31 i PD_41, ze względu na większą ilość 2-EH użytą do syntezy. Plastyfikatory PD_30, PD_31 i PD_41 różniły się między sobą ilością użytego do syntezy DFA. Analizując wyniki pokazane na wykresie (rysunek 28), można wyciągnąć następujący wniosek, że wraz ze wzrostem ilości DFA w plastyfikatorze, wzrasta twardość wypraski PVC. Próbkę PVC z plastyfikatorem DEHA miała najniższą twardość, około 82 ShA.



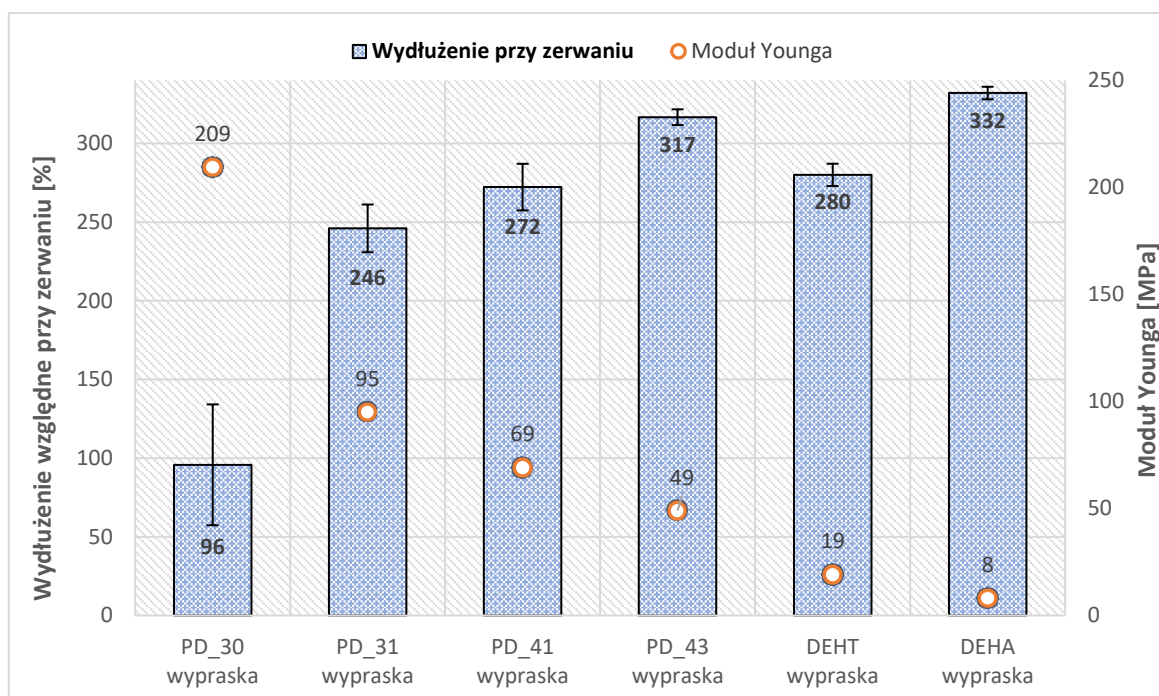
Rysunek 28: Twardość Shore A otrzymanych wyprasek PVC

Otrzymane wypraski z PVC plastyfikowanego wybranymi plastyfikatorami oligomerycznymi (oraz DEHT i DEHA) poddano rozciąganiu, a wyniki wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu i wartości modułu Younga wraz z odchyleniami standardowymi przedstawiono na rysunkach 29 i 30.

Uzyskane wyniki wytrzymałości umieszczone na rysunkach 28-30 poddano analizie statystycznej, zgodnie z opisem w podrozdziale 4.3. rozprawy doktorskiej. Ograniczona kompatybilność sprawia, że plastyfikator nie łączy się w pełni z polimerem, przy czym w różnych punktach wypraski zjawisko może zachodzić ze zmienną intensywnością, co wiąże się ze stosunkowo dużą zmiennością wyników. Odchylenia standardowe otrzymanych wyników wyliczano w programie MS Excel. Te wartości zaznaczano jako niepewność pomiarową dla danego słupka. Zgodnie z zasadą 3σ , od wartości średniej dodawano oraz odejmowano 3-krotność odchylenia standardowego. Pomiary, które nie mieściłyby się w wyznaczonym przedziale, zostałyby wykluczone; w badanym zestawie wyników nie stwierdzono jednak takiej sytuacji. Analogiczną analizę statystyczną prowadzono przy każdym zestawie pomiarowym uzyskanych wyników wytrzymałości mechanicznej.



Rysunek 29: Wytrzymałość mechaniczna wyprasek PVC z syntezowanym plastyfikatorami oraz dostępnymi komercyjnie



Rysunek 30: Wydłużenie przy zerwaniu i moduł Younga wyprasek PVC z syntezowanymi plastyfikatorami

Przedstawione na rysunkach 29 i 30 wyniki badań właściwości mechanicznych materiałów otrzymanych z nowymi plastyfikatorami pokazują pewną tendencję zmian w zależności od lepkości plastyfikatorów, która wiąże się z udziałem jednostek 2-EH i DFA. Im mniejszy udział 2-EH, a większy DFA w plastyfikatorze, tym mniej elastyczne były mieszanki PVC, czyli bardziej sztywne materiały otrzymywano – tak jak w przypadku wyrpraski PD_30. Najlepsze wyniki spośród plastyfikatorów oligomerycznych uzyskano dla próbki wyrpraski otrzymanej z PD_43, która charakteryzowała się najniższym modułem Younga wynoszącym 49 MPa, wydłużeniem przy zerwaniu 317% oraz stosunkowo wysoką wytrzymałością na zerwanie 18,3 MPa. Niższe wartości modułu Younga wskazują, że plastyfikator użyty do przygotowania danej wyrpraski wykazuje większą skuteczność plastyfikacji i pozwala uzyskać większą elastyczność materiału w porównaniu do innych, co jest widoczne przy porównaniu z komercyjnymi plastyfikatorami – DEHA, DEHT – dla których wartości modułu Younga mieszczą się w zakresie 8–19 MPa.

Warto zaznaczyć, że próbka o największej zawartości DFA – wyrpraska PD_30 – wykazuje największe odchylenie standardowe wśród wyników. Nie jest to przypadek. Wszystkie próbki były produkowane tą samą metodą i w tych samych czasach kondycjonowania próbek. Po wytłaczaniu granulaty pozostawiono na 24h przed prasowaniem. Właściwości wszystkich wyrprasek badano około 48h po prasowaniu. W przypadku PD_30 w mieszance PVC, powierzchnia wyrobu po tym czasie stała się tłusta, co wpłynęło na niższą

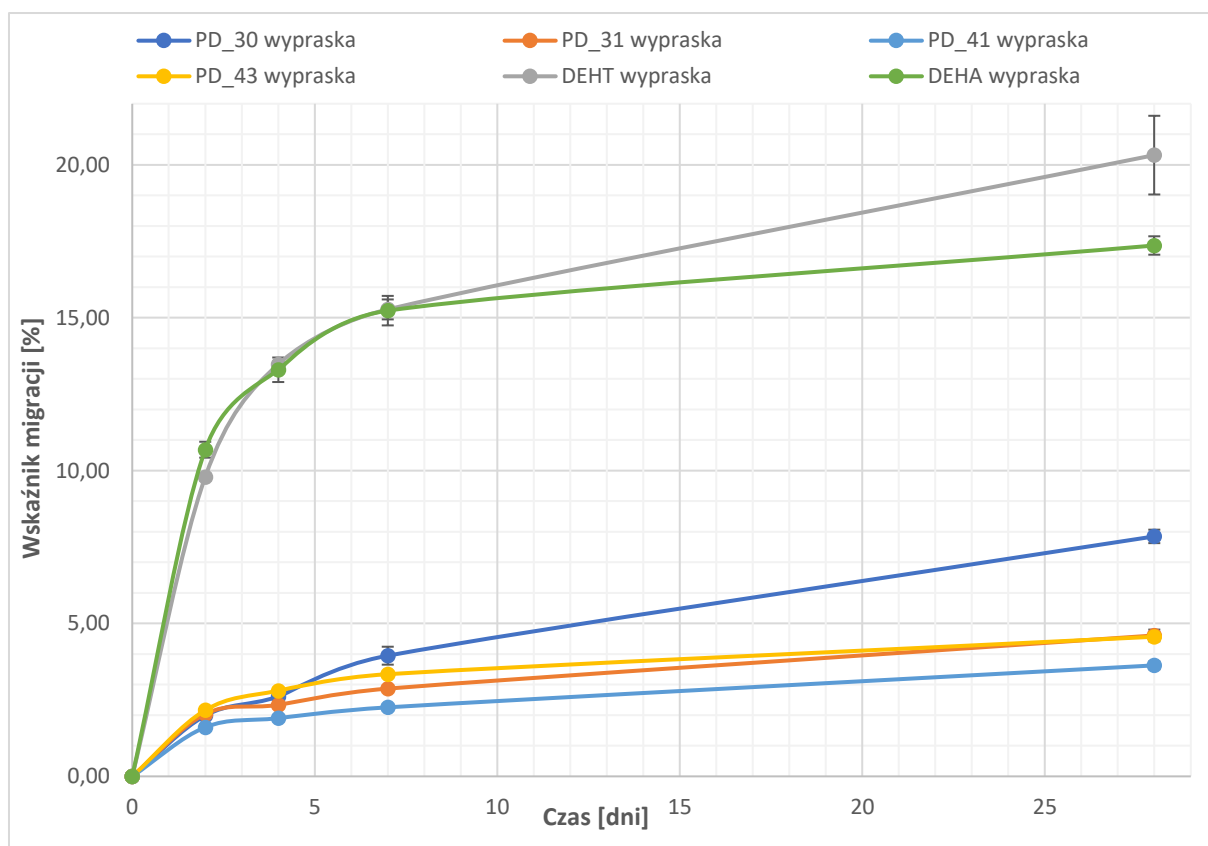
powtarzalność wyników. Pojawienie się tłustych plam na powierzchni wskazuje na słabszą kompatybilność tego plastyfikatora z suspensyjnym PVC. Warstwa tłusta, która migrowała na powierzchnię mieszanki PVC, została zbadana metodami ^1H NMR i SEC. Potwierdzono, że był to wprowadzony plastyfikator PD_30. Średnia masa cząsteczkowa analizowanego związku wynosiła 4760 Da, identycznie jak dla oligoestru PD_30 bezpośrednio po syntezie (tabela 6). W następnej części zostaną przedstawione dane wyjaśniające zaobserwowane zjawisko.

c) Migracja

Migrację plastyfikatora z materiału PVC opisuje się zazwyczaj jako zmianę masy próbki, wyrażoną w procentach, po ekspozycji na czynnik zewnętrzny, taki jak powietrze, albo wybrany ciekły lub stały ośrodek. Z tego względu, w literaturze wyróżnia się cztery typy migracji plastyfikatora [61]:

- lotność;
- ekstrakcja i wypłukiwanie (ang. *leaching*);
- migracja do ciał stałych;
- wyciek pod wpływem nacisku (ang. *exudation*).

W ramach pracy doktorskiej badano migrację plastyfikatorów do krążków z LDPE. Pomiarzy prowadzono zgodnie z opisem przedstawionym w podrozdziale 4.2.11. Migrację oceniano po 24h okresie stabilizacji próbek w komorze o kontrolowanych warunkach (temperatura: 25 °C, wilgotność: 50%). Badane krążki z mieszanek PVC były naprzemiennie układane z krążkami LDPE, które miały za zadanie pochłaniać „wymigrowany” plastyfikator. Każdy stos składający się z trzech „kanapek” w postaci LDPE - tworzywo PVC – LDPE oddzielonych szklanymi płytkami, obciążono odważnikiem o masie 5 kg, a migrację badano w temperaturze 70 °C w suszarce z termoobiegiem powietrza. Profil migracji plastyfikatora z mieszanek PVC przedstawiono na rysunku 31. Zaobserwowano, że dyski LDPE nie pochłaniały całkowicie wymigrowanego plastyfikatora na bazie DFA, przez co na powierzchni mieszanki PVC pojawiała się tłusta warstwa. W związku z tym po określonym czasie próbkę przetarto papierem celulozowym nasączonym acetonem, usuwając tłusty film przed ważeniem.



Rysunek 31: Porównanie migracji [%] plastyfikatorów z tworzyw PVC w funkcji czasu

Wartość migracji wszystkich plastyfikatorów na bazie DFA jest stosunkowo niewielka w porównaniu do plastyfikatorów monomerycznych DEHT i DEHA, dla których odnotowano utratę masy o około 20% dla DEHT i 17% dla DEHA (rysunek 31). Analizując wykresy przedstawione na rysunku 31, można zauważyć, że główny wpływ na tempo migracji nowych plastyfikatorów ma stosunek DFA do ADA w plastyfikatorze, co wyraźnie widać przy porówniu tworzywa PD_30 (największy udział DFA spośród podanych próbek, 1:4) do PD_31 i PD_43 (DFA:ADA=1:9) oraz do PD_41 (najmniejszy udział DFA, 1:12). W początkowym okresie badania (do dwóch dni) wszystkie próbki wykazywały podobną utratę plastyfikatora z mieszanek PVC. Większe różnice pojawiały się po 7 dniach i po 28 dniach. PD_31 i PD_43 zachowywały się podobnie, PD_41 po 28 dniach wykazywał o prawie 25% mniejszą migrację w stosunku do PD_31 i PD_43, podczas gdy PD_30 wykazywał niemal dwukrotnie większą utratę plastyfikatora (około 8%). Na podstawie wyników oznaczenia migracji oraz wcześniejszych obserwacji (pojawienie się tłustej warstwy na powierzchni PD_30 po 48h od prasowania granulatu) podjęto próbę wyjaśnienia tego zjawiska. Problem migracji plastyfikatora na powierzchnię można w tym przypadku wyjaśnić mechanizmami plastyfikacji. Przy zawartości plastyfikatora poniżej wartości krytycznej dominują interakcje polimer-plastyfikador, natomiast przy wyższych stężeniach dominują interakcje plastyfikador-

plastyfikator, zwiększając niejednorodność mieszanek [29]. Ogólnie uważa się, że kompatybilność danego układu polimer-plastyfikator wpływa na ilość plastyfikatora, którą można dodać do polimeru przed wystąpieniem rozdziału fazowego. Plastyfikator zachowuje się jak rozpuszczalnik dla polimeru, a do opisu tego układu porównywanego do „roztworu” stosuje się parametr rozpuszczalności [29]. Zapisuje się go równaniem (2) zapisanym w części literaturowej rozprawy doktorskiej. Składowe parametru rozpuszczalności można oszacować na podstawie wkładów grup funkcyjnych zgodnie z metodą Hoftyzera i Van Krevelena opisanych równaniami (3). Obliczona wartość parametru rozpuszczalności dla PVC według metody Hoftyzera i Van Krevelena wynosi $19,7 \text{ MPa}^{1/2}$ [29]. W pracy doktorskiej obliczono wartość parametru rozpuszczalności (na podstawie danych tabelarycznych [29]) dla DEHT oraz niektórych nowych plastyfikatorów opartych na DFA. Obliczenia dla plastyfikatorów oligomerycznych wykonano bazując na oznaczonej M_w i przewidywanej strukturze łańcucha polimerowego (Tabela 9).

Tabela 9: Obliczone wartości parametrów rozpuszczalności na podstawie hipotetycznych założeń stosunków molowych DFA:ADA, ogólnych wzorów oligoestrów oraz równań (2) i (3)

Plastyfikator	$\bar{M}_w, \text{ Da}$		Ogólny wzór oligoestru	Stosunek molowy DFA:ADA	$\delta, \text{ MPa}^{1/2}$	$\delta_{\text{polimer}} - \delta_{\text{plastyfikator}}$
	SEC	oblicz.				
DEHT	390		-	-	17,93	1,77
PD_30	4760	4850	2-EH-(ADA-TEG) ₁₃ -DFA-TEG-DFA-2-EH	1:6,5	18,02	1,68
		4750	2-EH-(ADA-TEG) ₁₀ -(DFA-TEG) ₂ -DFA-2-EH	1:3,3	17,78	2,02
PD_31	3840	3810	2-EH-(ADA-TEG) ₉ -DFA-TEG-DFA-2-EH	1:4,5	17,87	1,83
		3910	2-EH-(ADA-TEG) ₁₂ -DFA-2-EH	1:12	18,13	1,57
PD_41	4016	4190	2-EH-(ADA-TEG) ₁₃ -DFA-2-EH	1:13	18,19	1,51
		3910	2-EH-(ADA-TEG) ₁₂ -DFA-2-EH	1:12	18,13	1,57
PD_43	2700	2610	2-EH-(ADA-TEG) ₇ -DFA-2-EH	1:7	17,97	1,73
		2870	2-EH-(ADA-TEG) ₈ -DFA-2-EH	1:8	18,02	1,68
		3130	2-EH-(ADA-TEG) ₉ -DFA-2-EH	1:9	18,07	1,63

M_w oblicz. – wartość M_w oligoestru obliczona na podstawie przyjętego ogólnego wzoru

Dla dobrej mieszalności różnica parametrów rozpuszczalności plastyfikatora i polimeru powinna być niewielka. Ogólna zasada mówi, że parametr rozpuszczalności dobrego rozpuszczalnika nie powinien różnić się od parametru polimeru o więcej niż $\pm 2 \text{ MPa}^{1/2}$ [31].

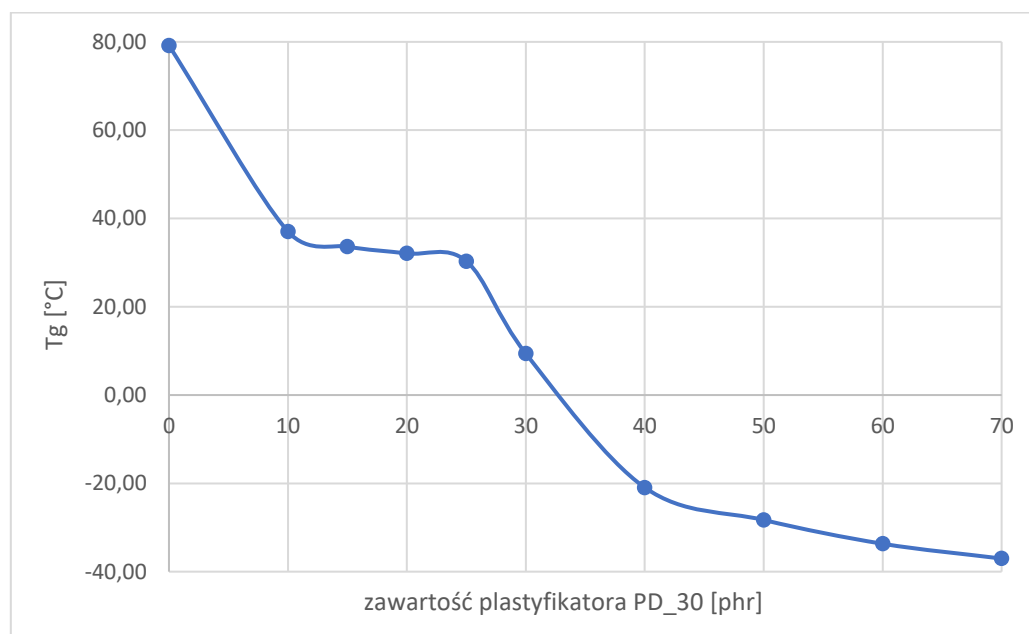
Biorąc pod uwagę obliczenia przedstawione w tabeli 9, tylko w przypadku cząsteczki plastyfikatora zawierającej trzy jednostki DFA ta różnica nieznacznie przekracza 2 (PD_30). Można więc wnioskować, że kompatybilność plastyfikatora jest minimalna, jeśli w mieszaninie znajdują się związki, w których stosunek jednostek ADA:DFA jest mniejszy niż 4:1. Tłumaczy to również zachowanie folii wylewanej (z udziałem THF) dla produktów syntez PD_09 i PD_10, których stosunki molowe DFA:ADA wynosiły odpowiednio 1:1 oraz 1:2, a powierzchnie folii po kilku dniach suszenia i całkowitym odparowaniu THF zaczęły się robić tłuste (tabela 7) w wyniku braku kompatybilności spowodowanej różnicą parametru rozpuszczalności δ PVC i plastyfikatora o więcej niż 2 MPa^{1/2}.

Dla wszystkich plastyfikatorów opartych na DFA, wytypowanych do dalszych badań na podstawie wstępnej oceny filmów, różnica parametrów rozpuszczalności była mniejsza niż 2 MPa^{1/2} (tabela 9).

Jednak nawet w przypadku plastyfikatorów dla których ta różnica jest mała i zbliżona do różnicy parametrów rozpuszczalności PVC-DEHT, istotnym parametrem jest również krytyczna zawartość plastyfikatora w mieszaninie. Na skutek wzajemnych interakcji między cząsteczkami plastyfikatora, część związku zostaje usunięta z mieszaniny PVC, aż do osiągnięcia stabilnego układu, w którym dominują interakcje polimer-plastyfikator. Na podstawie obserwacji stwierdzono, że zawartość 50 phr plastyfikatora (jaką stosowano w badaniach) jest zbyt wysoka. Badania granulatu PVC (PD_30) przechowywanego w temperaturze pokojowej przez rok wykazały, że wartości T_g zmieniły się zaledwie o około 1 °C, pomimo iż znaczna część plastyfikatora wydzielila się w tym czasie na powierzchni próbki. Dlatego postanowiono dla tego plastyfikatora wyznaczyć krytyczną zawartość w PVC.

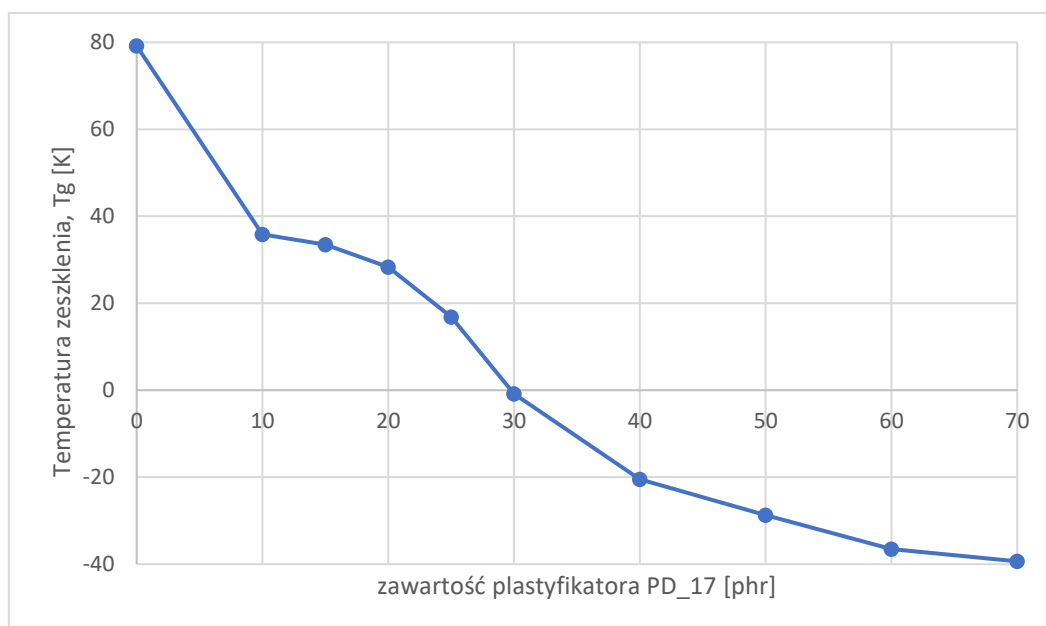
Na podstawie przeglądu literatury stwierdzono, że krytyczną zawartość plastyfikatora można wyznaczyć m.in. z wykresu zależności wartości T_g od składu mieszaniny PVC-plastyfikator. Krytyczną zawartość plastyfikatora wyznacza się jako punkt przegięcia krzywej na takim wykresie. Wartości T_g oznaczono dla folii otrzymanych przy różnych zawartościach PD_30: 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 phr. Wyniki przedstawiono na wykresie na rysunku 32. Największą zmianę T_g obserwowano w zakresie od 25 phr (20 %mas.) do 40 phr (28 %mas.) plastyfikatora, natomiast krytyczna zawartość plastyfikatora obrazowana na wykresie jako punkt przegięcia krzywej wynosiła około 30 phr (23 %mas.). Ta wartość wskazuje na najbardziej homogeniczny układ PVC plastyfikowanego przez PD_30. Zatem w zakresie powyżej 25 phr i poniżej 30 phr mieszaniny PVC z tym plastyfikatorem powinny charakteryzować się najbardziej jednorodną strukturą. W przypadku PVC plastyfikowanego za pomocą DEHP, krytyczna zawartość plastyfikatora wynosi ok. 50 phr (30 %mas.). Nie oznacza

to jednak, że w praktyce nie wykorzystuje się układów zawierających powyżej 50 phr DEHP. Warto dodać, że w przypadku mieszanek PVC z DEHP można zaobserwować efekt antyplastyfikujący gdy zawartość DEHP jest niższa niż 15 %mas. Niewielka ilość plastyfikatora powoduje przegrupowanie łańcuchów polimerowych PVC i zwiększa krystaliczność polimeru, co sprawia, że staje się on bardziej kruchy niż nieplastfikowany PVC. Tym samym efekt plastyfikacji jest obserwowany dla DEHP przy zawartości plastyfikatora >15 %mas. [11].



Rysunek 32: Zmiany T_g tworzywa PVC plastyfikowanego PD_30

Na rysunku 32 punkt przegięcia krzywej jest łatwy do zaobserwowania. Przy plastyfikatorach o lepszej kompatybilności niż PD_30, wykres zależności T_g od zawartości plastyfikatora jest bardziej wygładzony, a punkt oznaczający maksymalną zawartość plastyfikatora nie jest tak jednoznaczny. Na rysunku 33 zaprezentowano wykres zależności T_g od zawartości plastyfikatora, ale wykonany dla próbki PD_17 (tożsamy z PD_43). Stosunek DFA:ADA wynosił 1:9, a nadmiar moli grup hydroksylowych – 1,35. Taki plastyfikator ma mniejszą lepkość i mniejszą M_w od PD_30, a także nieco mniejszą różnicę w parametrach rozpuszczalności. Sugeruje to jego lepszą kompatybilność z PVC. Wyznaczona na podstawie wykresu krytyczna zawartość tego plastyfikatora jest na poziomie 30 phr. Prawdopodobnie materiały otrzymane z tym plastyfikatorem byłyby bardziej stabilne przy wykorzystaniu jego mniejszej ilości niż 50 phr, jakich użyto w wyprasce PD_43)



Rysunek 33: Zmiany T_g tworzywa PVC plastyfikowanego PD_17, który jest produktem tożsamym do PD_43

Migracja plastyfikatorów zewnętrznych, w szczególności monomerycznych, z matrycy polimerowej jest zjawiskiem powszechnym i wynika z oddziaływań fizycznych między PVC, a plastyfikatorem. Zastosowanie większej ilości plastyfikatora niż wartość krytyczna sprawia, że przy umiarkowanym poziomie migracji, właściwości tworzywa nie pogarszają się w sposób gwałtowny, gdyż w układzie ciągle znajduje się wystarczająca ilość plastyfikatora.

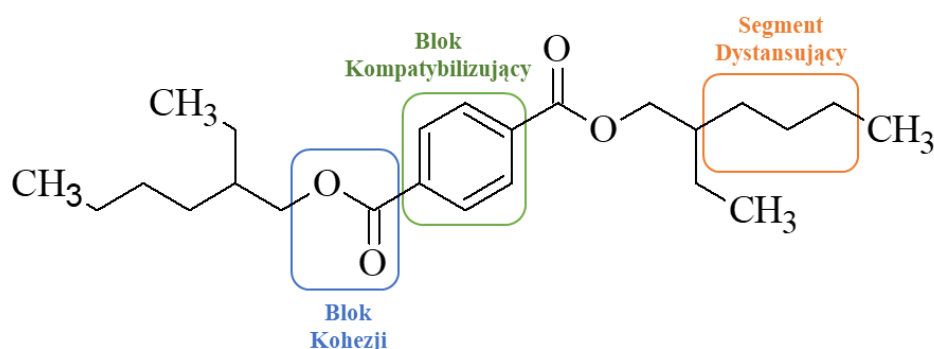
W przeprowadzonym badaniu oznaczenia migracji plastyfikatora do krążków LDPE należy jeszcze zwrócić uwagę na to, że plastyfikatory monomeryczne, takie jak DEHT czy DEHA po wydostaniu się z matrycy polimeru (PVC) zostają pochłonięte przez ściśle do niego przylegający, LDPE, natomiast w przypadku plastyfikatorów na bazie DFA związki te pozostają na powierzchni wypraski tworząc tłuste plamy i nie są pochłonięte przez LDPE, co jest związane ze znaczną różnicą polarności pomiędzy nimi. W związku z tym im więcej DFA zawierała wypraska tym bardziej tłusta stawała się jej powierzchnia, a całe zjawisko pojawiania się tłustych plam występowało w krótszym czasie.

5.4. Dry-blendy PVC z udziałem DEHT i syntezowanych oligoestrów

Przekroczenie krytycznej zawartości plastyfikatora oligoestrowego sprawia, że jego część migruje/wypaca się na powierzchnię. Dlatego zastosowanie 50 phr plastyfikatora na bazie DFA, wiązało się często z pojawieniem, się tłustych plam na wypraskach uplastycznionego PVC, zwłaszcza tam gdzie udział masowy DFA w oligoestrze był większy, tj. przy stosunku

DFA:ADA=1:4. Taki efekt sprawia, że zastosowanie takiego plastyfikatora w przemyśle wywołałoby liczne reklamacje przetwórców tworzyw sztucznych. Podjęto więc próbę wytłoczenia tworzywa PVC z udziałem 20 phr plastyfikatora PD_30 (poniżej krytycznej zawartości), celem sprawdzenia czy przy takim składzie problem wypacania się tłustego plastyfikatora na powierzchnię zostanie wyeliminowany. Niestety w trakcie procesu wytłaczania takiej kompozycji, powstawały bardzo duże opory, a siły tarcia uniemożliwiały otrzymanie jednnorodnej i elastycznej nitki tworzywa PVC.

Na rysunku 4 przedstawionym w podrozdziale 2.1.1.3 przeglądu literaturowego przedstawiono, że dobry plastyfikator powinien zawierać zarówno części polarne, jak i niepolarne. Efektywność plastyfikacji zależy w znacznym stopniu od oddziaływań między cząsteczką plastyfikatora, a łańcuchem makrocząsteczki PVC. Ftalany są bardzo dobrymi plastyfikatorami PVC, zwłaszcza DEHP, dzięki obecności w jego cząsteczce trzech jednostek składowych, takich jak: segment dystansujący (separator), grupy wpływające na siłę kohezji pomiędzy plastyfikatorem a PVC (tzw. „bloki kohezji”), grupy wpływające na kompatybilność plastyfikatora z PVC (tzw. „blok kompatybilizujący”) [63]. Ponadto, wraz ze wzrostem rozgałęzienia alkoholu plastyfikatory ftalanowe wykazują lepszą kompatybilność i zmniejszoną ruchliwość w kompozycjach PVC [20]. Podobny układ posiada DEHT (produkowany pod nazwą handlową Oxoviflex® w Grupie Azoty Kędzierzyn) z grupy tereftalanów, który przedstawiono na rysunku 34, co wpływa na jego dobrą kompatybilność i solwatację z makrocząsteczkami PVC.



Rysunek 34: Bloki występujące w cząsteczce DEHT, nadające im cechy dobrego plastyfikatora [63]

W ramach pracy próbowano przeprowadzić syntezę plastyfikatora na bazie DFA z udziałem TPA. Był to jednak proces trudny do przeprowadzenia ze względu na słabą reaktywność TPA w temperaturze 180 °C. Reakcje PD_23 oraz PD_24 prowadzono z udziałem ADA i TPA jednak produkty tych syntez charakteryzowały się bardzo ciemną barwą, nawet przy niewielkich udziałach molowych TPA. Biorąc pod uwagę wszystkie wyniki, podjęto decyzję o wykorzystaniu mieszaniny DEHT (produkowanego w GA Kędzierzyn) wraz

z syntezowanymi plastyfikаторami do otrzymania dry-blend. Nieoczekiwanie okazało się, że DEHT po zmieszaniu z oligoestrem PD_31 lub PD_43, (w których stosunek DFA:ADA = 1:9) po pewnym czasie tworzy dwie niemieszające się fazy ciekłe. Natomiast, plastyfikatory PD_30 oraz PD_45, w których stosunek DFA:ADA = 1:4 mieszały się z DEHT w każdym stosunku, tworząc jednorodną kompozycję. Kolejne doświadczenia potwierdziły, że DEHT miesza się z Pripolem® 1009, ale tworzy dwie niemieszające się fazy z produktem syntezy PD_13 - oligoesterem na bazie ADA, 2-EH i TEG. Ostatecznie zdecydowano się na sporządzenie szeregu mieszanek PVC-S z udziałem PD_30 lub PD_45 z DEHT przy różnej zawartości obu plastyfikatorów. Składy badanych mieszanin przedstawiono w tabeli 10. Każda formuła zawierała łącznie 50 phr plastyfikatorów, a ponadto 10 phr kredy oraz 4,5 phr stabilizatora termicznego, analogicznie do opisanych wcześniej dry-blend na bazie wyłącznie zsintezowanych plastyfikatorów. Pozostałe parametry wytłaczania oraz prasowania tworzyw również nie uległy zmianie w stosunku do poprzednich badań.

Tabela 10: Zestawienie składu ilościowego i jakościowego nowych mieszanek plastyfikatorów wykorzystanych do tworzenia dry-blend PVC

Oznaczenie próbki tworzywa PVC	DEHT [phr]	PD_30 [phr]	PD_45 [phr]
DEHT wypraska	50	-	-
DEHT + PD_30 (30/20) wypraska	30	20	-
DEHT + PD_30 (25/25) wypraska	25	25	-
DEHT + PD_30 (20/30) wypraska	20	30	-
DEHT + PD_30 (10/40) wypraska	10	40	-
DEHT + PD_45 (20/30) wypraska	20	-	30

Otrzymane wypraski poddano najpierw szczegółowej ocenie wizualnej. Powierzchnia wyprasek była sucha i nie wykazywała oznak braku kompatybilności z PVC. Jedynie na wyprasce, gdzie zastosowano 40 phr PD_30 po kilku tygodniach (około 2 miesiące) od wytworzenia wyrobu pojawiły się tłuste plamy. Potwierdza to poczynione wcześniej założenia o krytycznej zawartości plastyfikatorów, która dla syntezowanych oligoestrów wynosi około 30 phr. Większa ilość powoduje, że z czasem na powierzchni wyprasek pojawiają się tłuste

plamy, w wyniku wypacania się nadmiaru plastyfikatora, a ze względu na niepolarny charakter DFA i jego niską lotność, pozostaje on na powierzchni.

Wypraski otrzymane z mieszaniną plastyfikatorów PD_30 i PD_45 z DEHT, poddano analizie termicznej DSC i TGA, oraz oznaczono właściwości mechaniczne i stopień migracji plastyfikatora. Przeprowadzono także próby ekstrakcji plastyfikatorów w wybranych rozpuszczalnikach.

a) Właściwości termiczne

Analogicznie do poprzednich badań, za pomocą DSC wyznaczono T_g , a za pomocą TGA T_d dla granulatów otrzymanych z PVC plastyfikowanych mieszaninami DEHT z syntezowanymi oligoestrami PD_30 i PD_45. Wyniki tych oznaczeń przedstawiono w tabeli 11.

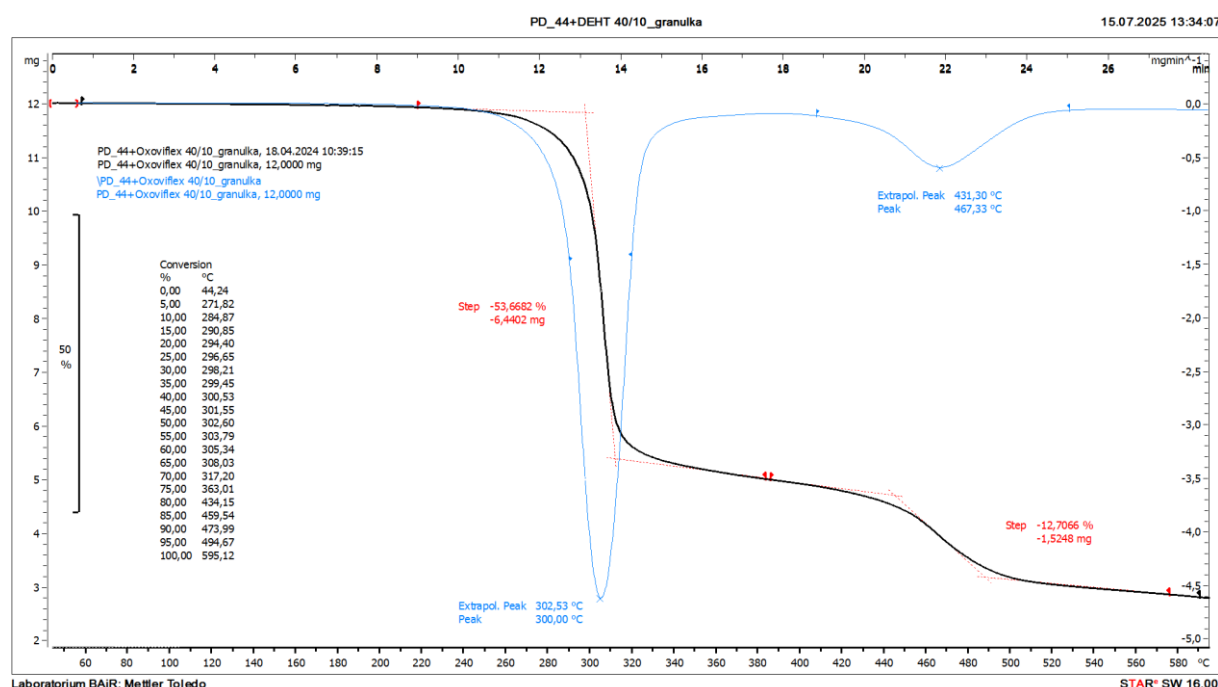
Tabela 11: Właściwości termiczne granulatów PVC otrzymanych z udziałem mieszanin plastyfikatora DEHT z oligomerycznym PD_30 lub PD_45

Symbol próbki	T_g [°C]	Temperatura [°C]		
		ubytek 5% masy próbki	T_{d1} – 1-szy stopień rozkładu próbki	T_{d2} – 2-gi stopień rozkładu próbki
DEHT granulát	-16	265	286	475
DEHT + PD_30 (30/20) granulát	-17	258	298	471
DEHT + PD_30 (25/25) granulát	-14	268	298	465
DEHT + PD_30 (20/30) granulát	-19	259	299	465
DEHT + PD_45 (20/30) granulát	-20	272	296	459
DEHT + PD_30 (10/40) granulát	-22	272	300	467

Na wszystkich termogramach DSC widoczny był jeden, wyraźny punkt przegięcia krzywej czyli T_g tworzywa. Sugeruje to, że badane granulaty PVC-DEHT-PD_30/PD_45 są jednorodne. W przypadku, gdy w tworzywie znajdują się dwa niemieszalne lub częściowo mieszalne plastyfikatory, mogą tworzyć się oddzielne domeny w matrycy polimerowej, czego efektem są dwie temperatury przemiany szklistej, odpowiadające różnym fazom, przy czym każda zdominowana jest przez jeden z nich [147]. Wartość T_g otrzymanych tworzyw maleje wraz ze wzrostem zawartości plastyfikatora oligomerycznego (co odpowiada większej zawartości DFA w próbce). Jedynym wyjątkiem jest granulát DEHT+PD_30 (25/25), dla

którego wartość T_g jest najwyższa i wynosi $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wartości T_g wszystkich otrzymanych materiałów mieszczą się w zakresie od -14 do $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, co oznacza, że wszystkie badane materiały powinny zachować elastyczność w temperaturach powyżej $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$. Potwierdzono także, że T_g wszystkich badanych wyprasek pozostają na zbliżonym poziomie ($\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) nawet po upływie 10-12 miesięcy od sporządzenia dry-blend PVC, co świadczy o stabilności otrzymanych tworzyw.

Na rysunku 35 przedstawiono analizę wybranej krzywej rozkładu próbki zarejestrowanej na aparacie TGA. Za pomocą funkcji matematycznych w programie STARe wyznaczono pierwszą pochodną (linia niebieska) oraz konwersję pozwalającą wyznaczyć temperatury, w których rozkładowi uległ dany procent próbki (zestawienie w postaci tabeli na wykresie). Poszczególne piki pierwszej pochodnej oznaczają T_{d1} oraz T_{d2} . Kolorem czerwonym zaznaczono procent ubytku masy w danym etapie. Należy zwrócić uwagę, że niemal 54% ubytek masy w pierwszym etapie odnosi się do całkowitej masy próbki, która wynosiła 12,0 mg. W przypadku wyznaczonej w tabeli konwersji, procent ubytku masy odnosi się wyłącznie do tej części próbki, która w zakresie $30 \div 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ uległa rozkładowi. W przypadku próbki granulatu PD₃₀ + DEHT (40/10) z osi rzędnych wykresu można odczytać, że w momencie zakończenia badania ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) niecałe 3 mg próbki nie uległy rozkładowi. Podobną analizę wykonano dla każdego granulatu poddanego analizie TGA (tabela 11).

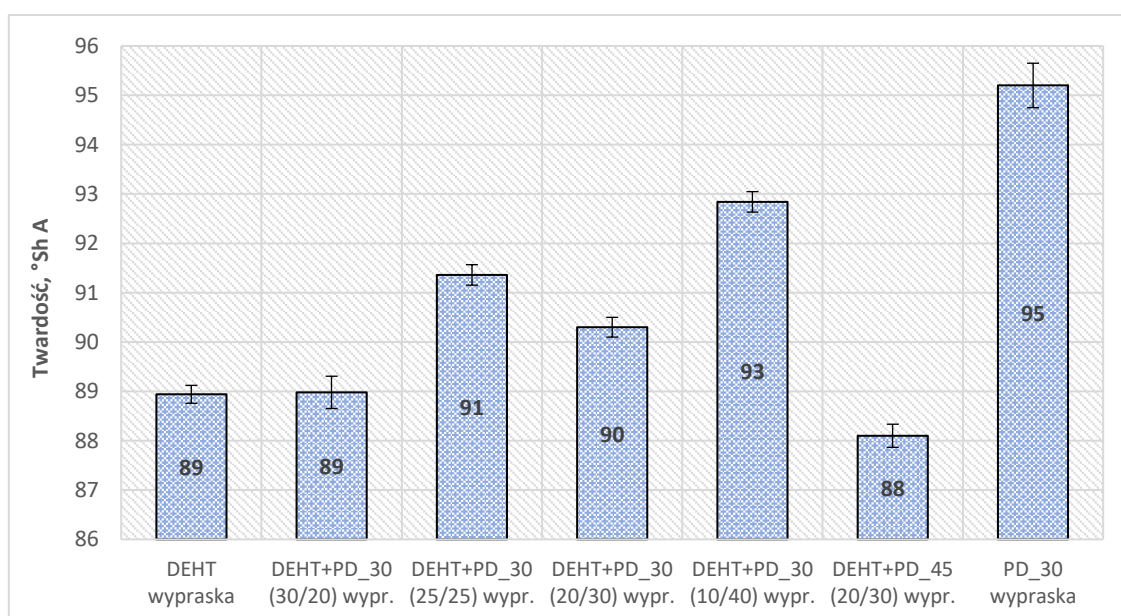


Rysunek 35: Analiza wykresu rozkładu próbki PD₃₀+DEHT (40/10) na aparacie TGA w programie STARe firmy Mettler Toledo

T_{d1} jest rejestrowana przy wyższych wartościach dla próbek zawierających w składzie plastyfikatory oligomeryczne (PD_30/PD_45) niż dla granulatu otrzymanego wyłącznie z użyciem plastyfikatora monomerycznego DEHT (tabela 11). Można stwierdzić, że obecność plastyfikatora oligomerycznego wymaga dostarczenia większej ilości energii cieplnej do rozkładu próbki. Granulaty zawierające PD_30 lub PD_45 rozkładają się w pierwszej fazie w temperaturze o około 10-15 °C wyższej niż PVC plastyfikowane wyłącznie DEHT. Jednak ilość dodanego PD_30 nie ma istotnego wpływu na temperaturę rozkładu - różnica pomiędzy mieszanką PVC zawierającą 20 phr PD_30 a tą zawierającą 40 phr PD_30 wynosi zaledwie 2 °C. Drugi stopień rozkładu próbki T_{d2} przebiega w nieco wyższej temperaturze dla tworzywa z DEHT niż próbek z udziałem plastyfikatora oligomerycznego. Wcześniej opisywano, że drugi stopień degradacji termicznej związany jest z rozkładem szkieletu polimerowego do węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, który zachodzi w temperaturze 400-550 °C. W przypadku plastyfikatorów na bazie DFA przy około 400 °C dochodzi także do rozkładu związków na bazie kwasów tłuszczowych, tak więc oba rozkłady się wzajemnie pokrywają [11, 145]. Najniższą wartością $T_{d2} = 459$ °C, zarejestrowano dla granulatu otrzymanego z PD_45 (taki sam układ z PD_30 ma $T_{d2} = 465$ °C). Plastyfikatory PD_30 i PD_45 różnią się średnią M_w . Dla PD_45, $M_w = 3090$, a lepkość wynosi 660 mPa·s, podczas gdy dla PD_30 wartości te wynoszą: $M_w = 4760$ Da, $\eta = 2090$ mPa·s. Różnice te mogą mieć wpływ na T_{d2} .

b) Właściwości mechaniczne

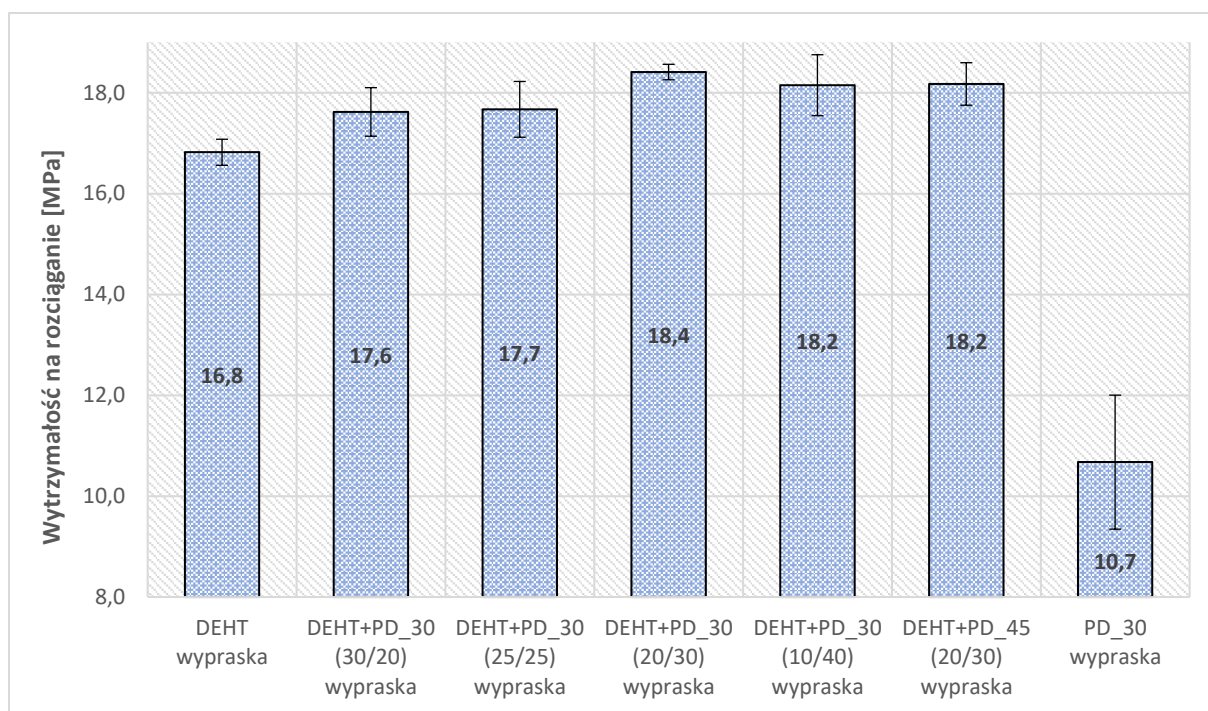
Na rysunku 36 przedstawiono wyniki oznaczenia twardości tworzyw PVC otrzymanych z mieszaniną plastyfikatorów DEHT i oligoestrów PD_30 i PD_45.



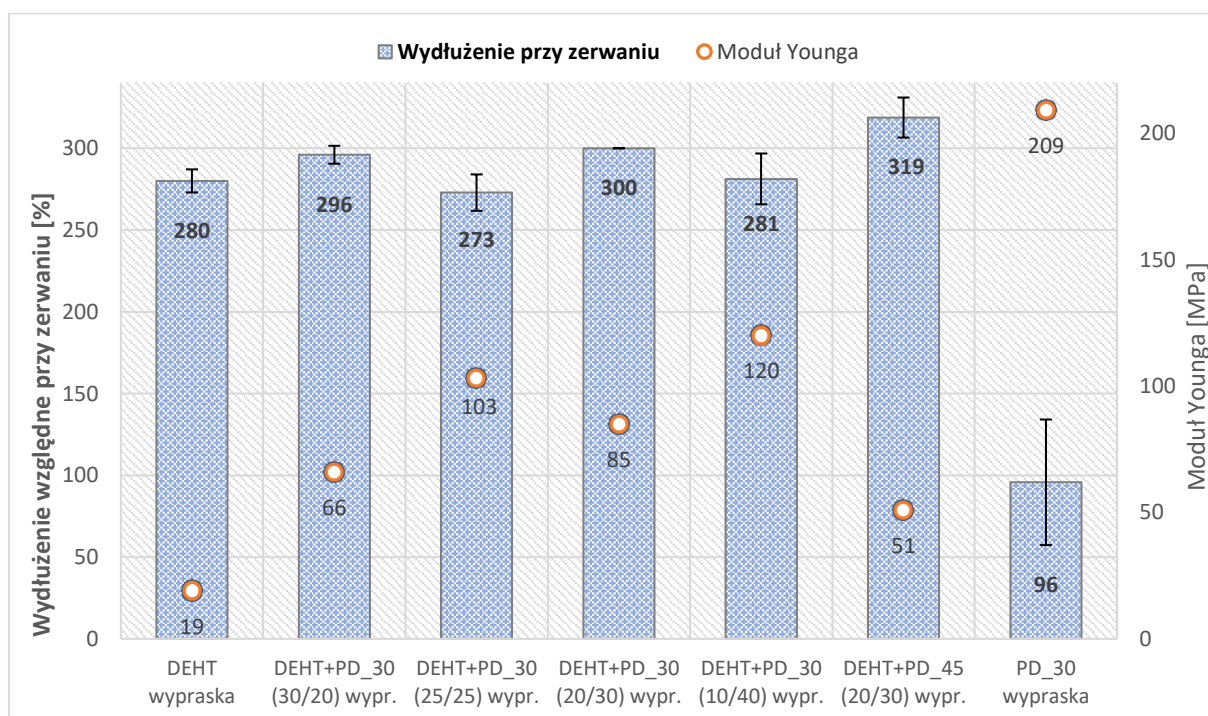
Rysunek 36: Zestawienie twardości tworzyw PVC otrzymanych z udziałem mieszaniny plastyfikatorów DEHT i oligoestrów

Zaobserwowany trend zmian twardości wskazuje, że wraz ze wzrostem udziału PD_30 rośnie twardość końcowego produktu. Lepkość tego plastyfikatora (2091 mPa·s) jest zdecydowanie większa od lepkości DEHT (65 mPa·s). Także M_w oligomeru PD_30 (4760 Da) jest ponad dziesięć razy większa niż masa cząsteczkowa DEHT, która wynosi 390 g/mol. Wpływa to bezpośrednio na wzrost twardości. Potwierdzeniem tego, że lepkość i M_w wpływają bezpośrednio na twardość tworzywa jest porównanie próbek DEHT+PD_45 (20/30) i DEHT+PD_30 (20/30), otrzymanych przy takich samych składach ilościowych, ale z użyciem innych oligoestrów. M_w i η są znacznie niższe dla PD_45 niż dla PD_30, co skutkuje niższą twardością materiału. Wyniki te podkreślają też wpływ 2-EH na właściwości plastyfikujące. Udział 2-EH w strukturze PD_45 jest znacznie większy niż w PD_30, a jego doskonałe właściwości solwujące i wysoka skuteczność plastyfikacji skutkuje uzyskaniem niższej twardości tworzywa DEHT+PD_45 (20/30) niż w przypadku użycia samego monomerycznego plastyfikatora DEHT. Zgodnie z literaturą 2-EH jest zdolny do solwatacji zarówno cząsteczek polarnych jak i niepolarnych [148], czym tłumaczy się jego wyjątkowe zdolności plastyfikujące.

Wszystkie wypraski otrzymane z mieszaninami plastyfikatorów DEHT i oligomerycznych, opisane w tabeli 10, poddano badaniom wytrzymałości na rozciąganie. Otrzymane wyniki badań wytrzymałościowych (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu i moduł Younga) przedstawiono na rysunkach 37 i 38. Przedstawione wyniki są średnią z 7-9 pomiarów, a ich obróbka statystyczna została przeprowadzona zgodnie z informacjami zawartymi w podrozdziale 4.3.



Rysunek 37: Wytrzymałość na rozciąganie próbek PVC otrzymanych z udziałem mieszaniny plastyfikatorów DEHT i oligoestrowych



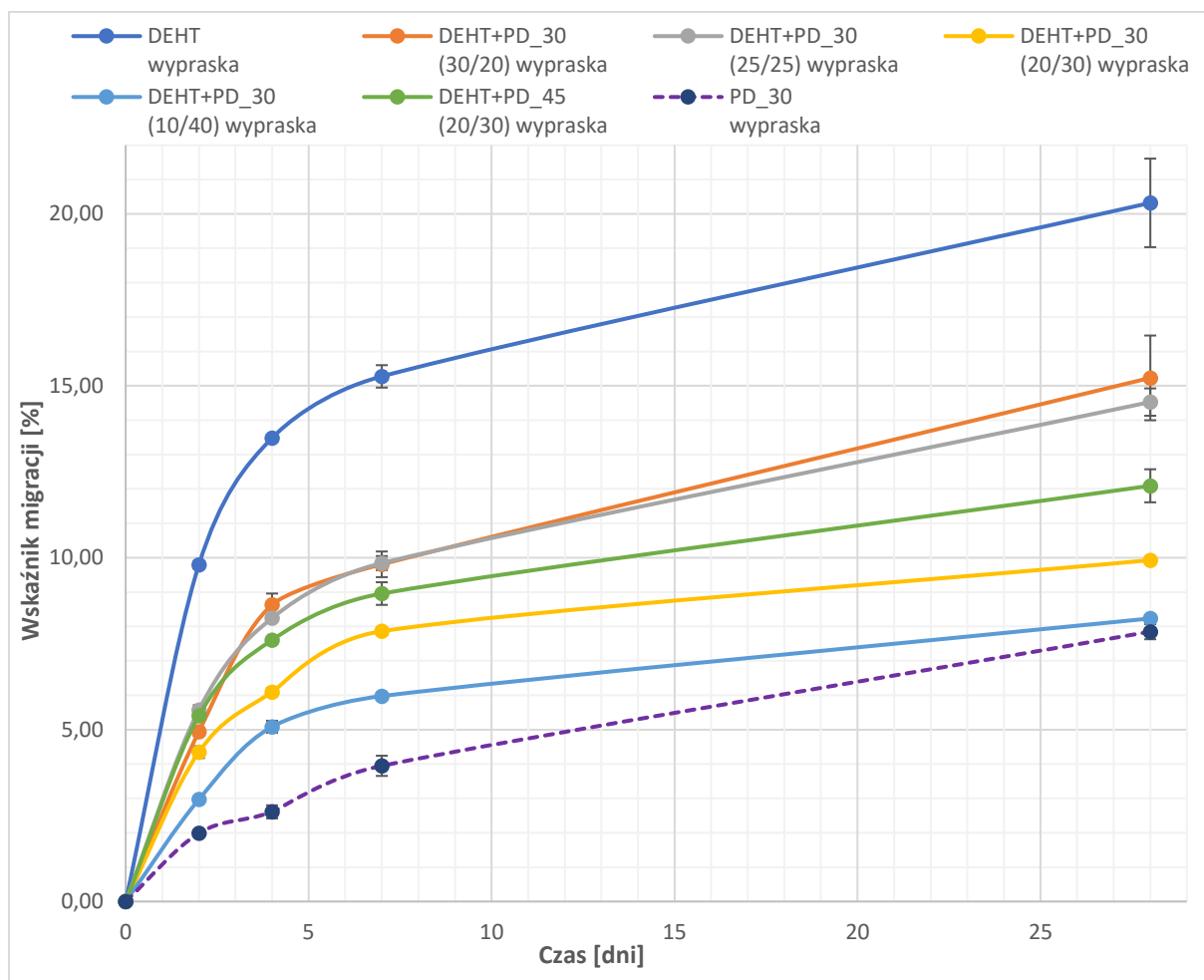
Rysunek 38: Wydłużenie przy zerwaniu oraz moduł Younga tworzyw PVC otrzymanych z udziałem mieszaniny plastyfikatorów DEHT i oligoestrowych

Zastosowanie DEHT jako współplastyfikatora w układzie z PD_30, niezależnie od ich udziałów masowych obydwu plastyfikatorów, pozwoliło na znaczną poprawę właściwości wytrzymałościowych na rozciąganie badanych próbek, w porównaniu z zastosowaniem jedynie PD_30 w ilości 50 phr. W badanych układach, wraz ze wzrostem ilości oligomerycznego plastyfikatora PD_30 do 30 phr (jest to krytyczna zawartość tego plastyfikatora w PVC), wytrzymałość na rozciąganie wzrastała i przy 30 phr osiągała najwyższą wartość 18,4 MPa. Próbką DEHT+PD_30(20/30) charakteryzowała się też największym wydłużeniem 300%. Warto zaznaczyć, że dla tego układu odchylenie od wartości średniej było najmniejsze (przy wszystkich 9 próbkach wynik pomiaru był taki sam – 300%). Przy pozostałych próbkach w badaniach wytrzymałości na rozciąganie obserwujemy stosunkowo wysoką niepewność pomiarową. Wynika to prawdopodobnie z gorszej homogeniczności układu PVC z plastyfikatorami. Przy użyciu plastyfikatora PD_45 (30 phr) z 20 phr DEHT uzyskano podobnie wysokie wartości wytrzymałości na rozciąganie 18,2 MPa i jeszcze większe wydłużenie 319% niż dla układu DEHT+PD_30(20/30). Niższa lepkość mieszaniny plastyfikatorów DEHT+PD_45 (20/30) i większy udział jednostek 2-EH w PD_45 w porównaniu do PD_30, przyczyniają się do zwiększenia elastyczności i wydłużenia przy zachowaniu równie dobrej wytrzymałości na rozciąganie. Jest to kolejna zaleta PD_45 w porównaniu z PD_30.

Zastosowanie większej niż 30 phr ilości PD_30 w mieszaninie plastyfikatorów, powoduje pogorszenie efektu plastyfikującego. W przypadku próbki DEHT+PD_30 (10/40) wartość wydłużenia spada do 281% i jest zbliżona do wydłużenia próbki otrzymanej z 50 phr DEHT – 280%, zwiększa się natomiast moduł Younga do 120 MPa. Moduł Younga dla próbek zawierających tylko plastyfikator oligomeryczny PD_30 (50 phr) jest bardzo wysoki i wynosi 209 MPa. Przy zastosowaniu 50 phr PD_30 (bez udziału DEHT) otrzymuje się materiały o zdecydowanie gorszych parametrach wytrzymałościowych (wydłużenie przy zerwaniu 96%, wytrzymałość na rozciąganie 10,7 MPa, moduł Younga 209 MPa). Z kolei porównując próbki zawierające 30 phr plastyfikatora PD_45 i PD_30 (z udziałem 20 phr DEHT) obserwuje się widocznie mniejszy moduł Younga (51 MPa) w przypadku PD_45 niż dla PD_30 (85MPa). Jest to związane z mniejszą lepkością i mniejszą M_w oligomeru PD_45. Moduł Younga jest miarą sprężystości materiału. Im wyższy, tym materiał mniej podatny na odkształcenia. Im niższy, tym bardziej elastyczny jest materiał.

c) Migracja i odporność na działanie wybranych rozpuszczalników

Analogicznie jak dla poprzednich wyprasek PVC, także w przypadku kompozycji otrzymanych z mieszaniną plastyfikatorów (DEHT i oligoester), wyznaczono stopień migracji plastyfikatorów z próbek w postaci krążków do LDPE. Rysunek 39 przedstawia wyniki migracji plastyfikatorów w funkcji czasu. Nachylenie krzywej migracji wskazuje, że proces przebiega najintensywniej na początku badania (w pierwszych 48-96h), a ubytek plastifikatora zmniejsza się z czasem, co odzwierciedla coraz mniejsze nachylenie krzywej.



Rysunek 39: Migracja plastyfikatorów (DEHT i oligoester) z PVC do stałego LDPE, w funkcji czasu.

Zarówno w literaturze jak i w praktyce przemysłowej znane jest stosowanie układów plastyfikatorów, gdzie część plastifikatora pierwszorzędowego jest zastępowana plastifikatorem drugorzędowym. W takich układach pierwszorzędowe plastyfikatory są zazwyczaj związkami małowcząsteczkowymi o bardzo dobrej efektywności plastyfikacji, lecz większej skłonności do migracji z tworzywa, z powodu ich wysokiej lotności. Polimeryczne plastyfikatory charakteryzują się znacznie wyższą odpornością na migrację i w dobrze dobranym układzie z plastifikatorem pierwszorzędowym, przez efekt synergiczny uzyskuje się

układ o niższej migracji i poprawie właściwości fizyko-chemicznych i mechanicznych tworzywa PVC [9, 61]. Wyższe masy cząsteczkowe plastifikatorów polimerycznych przyczyniają się do obniżenia ich lotności i dyfuzji z matrycy polimerowej. Tego typu plastifikatory charakteryzują się nie tylko odpornością na migrację, ale również odpornością na ekstrakcję przez rozpuszczalniki organiczne, oleje, tłuszcze i detergenty [3]. Wyższa masa cząsteczkowa i związana z tym większa lepkość plastifikatorów oligomerycznych utrudniają niestety przetwórstwo, dlatego też chętnie łączy się je z plastifikatorami monomerycznymi, obniżając lepkość całej kompozycji.

We wszystkich badanych układach, gdzie DEHT mieszano z oligoestrowymi plastifikatorami PD_30 i PD_45, migracja zmniejszyła się, w porównaniu do układu, gdzie zastosowano sam DEHT (50 phr). Dla układu DEHT+PD_30 (10/40) wartość migracji po 28 dniach była zbliżona do blendy PVC z 50 phr PD_30, przy jednocześnie znacznie lepszej wytrzymałości na rozciąganie. Zgodnie z rysunkiem 32 przedstawiającym zależność T_g od zawartości plastifikatora PD_30, 40 phr jest już wartością przekraczającą zawartość krytyczną PD_30 w PVC. W przedstawionym zestawieniu migracji (rysunek 39) z wyprasek otrzymanych z zastosowaniem PD_30 i DEHT, również widoczne jest duże znaczenie krytycznej zawartości plastifikatora. Obserwuje się znaczną różnicę w migracji z układów DEHT+PD_30 (30/20) i DEHT+PD_30 (25/25) a DEHT+PD_30 (20/30). Natomiast porównując układy o tej samej zawartości oligestrów PD_30 i PD_45 (różniących się średnią masą cząsteczkową i lepkością), zauważa się znacznie wolniejszą migrację z próbki zawierającej PD_45. Niższa lepkość PD_45 ułatwia też kontrolę procesu podczas produkcji, co stanowi ważny parametr praktyczny pozwalający m.in. na obniżenie kosztów przetwórstwa. Także w przypadku podjęcia decyzji o wyborze polimerycznego plastifikatora do produkcji należy rozważyć również możliwość wykorzystania PD_45.

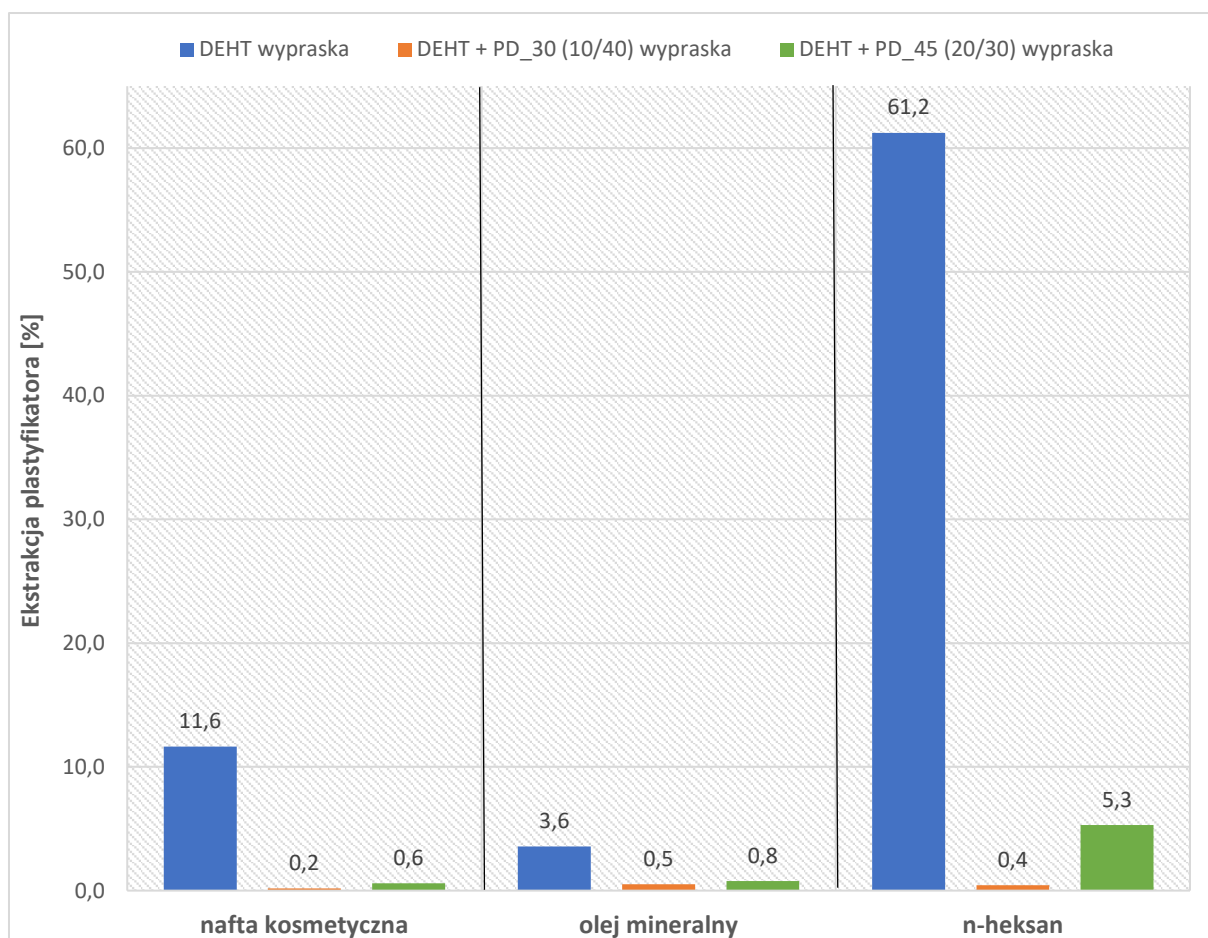
W niezależnym eksperymencie dla materiałów otrzymanych z mieszaniną plastifikatorów DEHT i PD_30/PD_45, przeprowadzono również badanie ekstrakcji/wypłukiwania (ang. *leaching*) plastifikatora przez wybrane rozpuszczalniki. W tym celu 50 mm krążki plastyfikowanych tworzyw PVC, zanurzono w zlewkach z: naftą kosmetyczną, olejem mineralnym, 50% roztworem etanolu, 1% roztworem płatków mydlanych, wodą demineralizowaną oraz n-heksanem. Po 24h bezpośredniego kontaktu w temperaturze pokojowej, próbki wysuszono na powietrzu do stałej masy (umożliwiając odparowanie rozpuszczalnika z powierzchni). W praktyce proces suszenia trwał 96h. Tabela 12 przedstawia wyniki tego badania jako procentowy ubytek plastifikatora dla trzech różnych mieszanek PVC, zawierających: wyłącznie plastifikator DEHT, mieszaninę DEHT i PD_30 (10/40) oraz

mieszaninę DEHT i PD₄₅ (20/30). Rozpuszczalniki do eksperymentu dobrano zgodnie z normą [130], tak aby były to związki zarówno polarne (woda, etanol) jak i niepolarne (n-heksan). Wynik jest średnią z trzech powtórzeń dla każdej badanej próbki w każdym rozpuszczalniku.

Tabela 12: Wyflukiwanie (ang. *leaching*) plastifikatora z wypraski PVC zanurzonej w wybranym rozpuszczalniku

Wybrany rozpuszczalnik	Ekstrakcja plastifikatora [%]		
	DEHT wypraska	DEHT+PD ₃₀ (10/40) wypraska	DEHT+PD ₄₅ (20/30) wypraska
Nafta kosmetyczna	11,6	0,2	0,6
Olej mineralny	3,6	0,5	0,8
50% wodny r-r etanolu	0,4	0,3	0,2
1% wodny r-r płatków mydlanych	0,6	0,5	0,5
Woda demineralizowana	0,2	0,1	0,2
n-heksan	61,2	0,4	5,3

Otrzymane wyniki wskazują, że plastyfikatory oligomeryczne zawierające DFA wykazują doskonałą odporność na działanie badanych rozpuszczalników. Wyflukiwanie plastifikatora z mieszanek PVC zanurzonych w 50% wodnym roztworze etanolu, 1% wodnym roztworze płatków mydlanych oraz wodzie demineralizowanej jest minimalne – niezależnie od próbki. Wskazuje to na odporność wszystkich badanych, uplastycznionych mieszanek PVC na działanie rozpuszczalników polarnych. W przypadku pozostałych rozpuszczalników różnice w uzyskanych wynikach w zależności od próbki są znaczące. Nafta kosmetyczna to produkt na bazie parafiny ciekłej, podobnie jak olej mineralny. Oba powstają w wyniku rafinacji ropy naftowej. n-heksan to jeden z najbardziej niepolarnych rozpuszczalników powszechnie stosowanych w laboratoriach. W celu lepszego zobrazowania poziomu ubytku plastifikatora, wyniki dla tych trzech rozpuszczalników przedstawiono na wykresie słupkowym (rysunek 40).



Rysunek 40: Porównanie ekstrakcji wybranych plastyfikatorów po 24h kontakcie z rozpuszczalnikiem

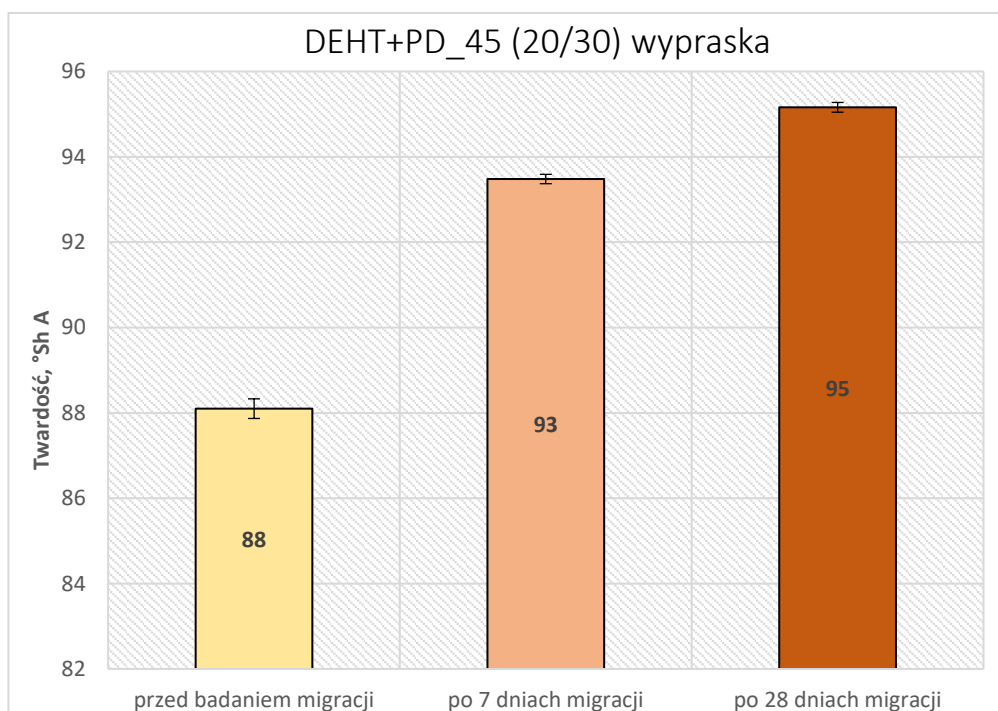
Wykres pokazany na rysunku 40 bardzo dobrze ilustruje znaczące różnice w odporności danego plastyfikatora w tworzywie PVC na działanie określonego medium. Próbkę z przewagą plastyfikatora oligomerycznego – DEHT+PD_30 (10/40) – wykazuje doskonałą odporność na wszystkie testowane rozpuszczalniki. Z kolei w próbce zawierającej wyłącznie monomeryczny DEHT, już po 24h kontaktu z n-heksanem wymywane jest ponad 60% plastyfikatora. Wysoce prawdopodobne jest, że przy dłuższym czasie ekspozycji cały plastifikator zostałby usunięty z próbki, co prowadziłoby do całkowitej utraty właściwości użytkowych materiału. Warto zauważyć, że nawet przy stosunkowo wysokiej zawartości DEHT i niskiej lepkości mieszaniny plastyfikatorów w próbce DEHT+PD_45 (20/30), uzyskano znaczną odporność na rozpuszczalniki niepolarne. Wartość ekstrakcji/wymywania dla tego układu po 24h kontaktu z n-heksanem wyniosła 5,3% i jest to wynik o ponad 11 razy niższy niż w przypadku próbki zawierającej wyłącznie DEHT. Potwierdza to oddziaływania pomiędzy DEHT i oligoestrem oraz matrycą PVC. Odporność na silnie niepolarne media wynika prawdopodobnie z obecności DFA oraz rozgałęzień w strukturze plastyfikatora, a także masy

cząsteczkowej oligomeru, które to elementy ułatwiają trwałe splątanie łańcuchów plastyfikatora z matrycą PVC [149-150].

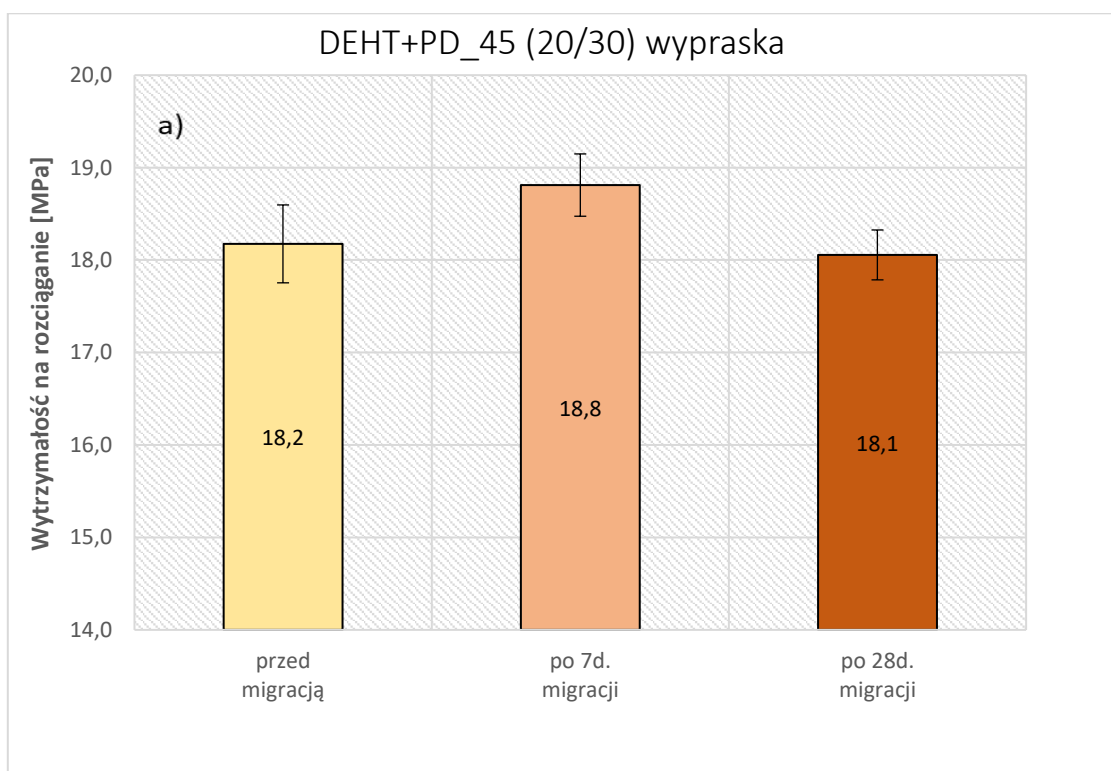
Dzięki zwiększonej odporności PVC na media niepolarne, materiały takie mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym lub spożywczym – np. do produkcji elastycznych przewodów transportujących mniej agresywne media, takie jak oleje roślinne czy tłuszcze zwierzęce. W przemyśle farmaceutycznym mogą być używane do produkcji opakowań mających kontakt z substancjami chemicznymi o charakterze niepolarnym lub jako izolacja elektryczna narażona na działanie różnych substancji chemicznych. W praktyce oznacza to również większą odporność uplastycznionego PVC na działanie klejów akrylowych, silikonowych oraz na bazie kauczuku.

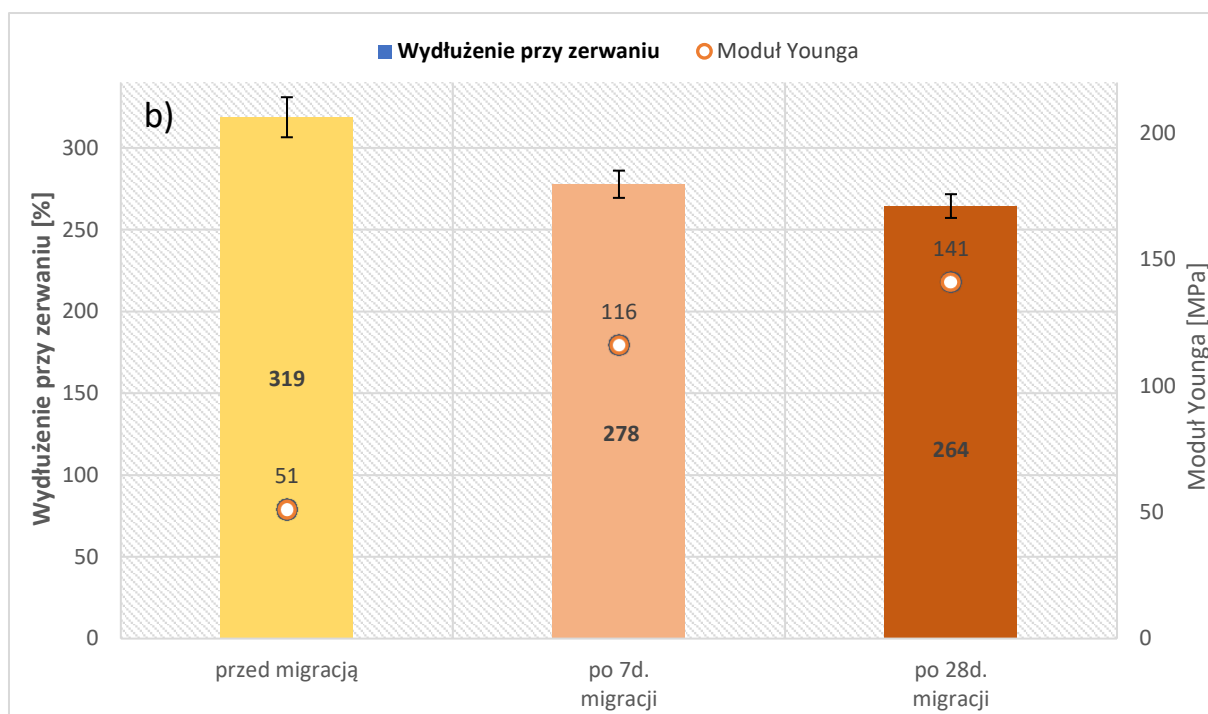
d) Właściwości mechaniczne po migracji – badania starzeniowe

Właściwości mechaniczne próbek PVC uplastycznionych mieszaniną DEHT z oligoestrami omówione powyżej, były badane po 24h od wyprasowania granulatu tworzywa. Podczas oceny nowego produktu istotne jest również, ze względu na przyszłe zastosowanie, zbadanie jego właściwości po poddaniu go działaniu różnych czynników np. rozpuszczalników, temperatury, światła UV itp. W związku z tym przeprowadzono dodatkowe badania wytrzymałości na rozciąganie i twardości próbki DEHT+PD_45 (20/30) po określonym czasie migracji. Wytworzoną wypraskę z granulatu DEHT+PD_45 (20/30) poddano badaniom migracji do LDPE, stosując opisany wcześniej układ „kanapkowy”. Migrację badano w temperaturze 70 °C pod obciążeniem 5 kg. Po 7 i 28 dniach migracji wykonano badania twardości (rysunek 41), oraz oznaczono wytrzymałość na rozciąganie (rysunek 42a), wydłużenie przy zerwaniu i moduł Younga (rysunek 42b). Pomarańczowo-brązowe kolory słupków na wykresach odpowiadają barwom wyprasek, które uzyskiwano po migracji plastyfikatora w podanej temperaturze.



Rysunek 41: Twardości Shore A wypraski DEHT+PD_45 (20/30) po 7 i 28 dniach badania migracji





Rysunek 42: Wykres wytrzymałości na rozciąganie (część a) oraz wydłużenia przy zerwaniu i modułu Younga (część b) próbek tworzywa DEHT+PD_45 (20/30) po 7 i 28 dniach badania migracji

Dla wypraski DEHT+PD_45 (20/30) migracja plastyfikatorów wynosiła 9% po 7 dniach i 12% po 28 dniach. Utrata plastyfikatora spowodowała wzrost twardości tworzywa (rysunek 41), oraz zmniejszenie jego elastyczności, co odzwierciedla się w spadku maksymalnego wydłużenia (%) próbki przed zerwaniem (rysunek 42b).

Interesujące zjawisko można zaobserwować na rysunku 42a, gdzie migracja plastyfikatora (po 7 dniach testu) spowodowała zauważalny wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Prawdopodobnie plastyfikatorem, który po 7 dniach uległ migacji był głównie DEHT, co spowodowało, że udział oligomerycznego plastyfikatora (w stosunku do sumy plastyfikatorów) zwiększył się. Większy udział plastyfikatora oligomerycznego wiąże się ze zwiększeniem wytrzymałości materiału na rozciąganie. Wzrost wytrzymałości na rozciąganie spowodował jednocześnie mniejsze wydłużenie próbki przy zerwaniu. Jest to już typowa zależność. W próbkach zawierających podobne plastyfikatory zazwyczaj wzrost wytrzymałości na rozciąganie wiąże się ze spadkiem wydłużenia przy zerwaniu [149].

W przypadku obecności DEHT+PD_45 (20/30) w wyprawce PVC, głównym migrującym składnikiem powinien być monomeryczny plastyfikator DEHT. W konsekwencji, po 7 dniach testu, udział plastyfikatora oligomerycznego prawdopodobnie pozostaje wysoki, podczas gdy zawartość DEHT wyraźnie spada, co zmniejsza wpływ monomerycznego plastyfikatora na właściwości mechaniczne próbki. Z założenia plastyfikator oligomeryczny cechuje się większą wytrzymałością na rozciąganie, a plastyfikator monomeryczny – mniejszą.

Z kolei ich mieszanina stanowi pewną wartość pośrednią, uzależnioną od ilości każdej z frakcji. W rezultacie po 7 dniach migracji następuje wzrost wytrzymałości na rozciąganie i spadek modułu Younga. Przy dłuższym czasie przebywania próbek w 70 °C pod obciążeniem, migruje coraz większa ilość plastyfikatora, w tym również migrują cząsteczki oligoestru. Prowadzi to ostatecznie do spadku wytrzymałości na rozciąganie i mniejszego odkształcenia przy zerwaniu oraz wzrostu modułu Younga. Oznacza to, że z czasem rośnie sztywność materiału. Temperatura 70 °C i obciążenie 5 kg na wypraskę o grubości 2 mm są jednak stosunkowo restrykcyjnymi parametrami, które w praktyce przemysłowej nie są standardem.

6. Podsumowanie – część jawna

Głównym celem projektu było opracowanie nowych plastyfikatorów do PVC, opartych na DFA, który jest surowcem odnawialnym oraz produktach wytwarzanych na instalacjach OXO Grupy Azoty Kędzierzyn, głównie 2-EH.. Praca została podzielona na część jawną, w której wyznaczono trzy główne „kamienie milowe” oraz część tajną, wydzieloną na wniosek Partnera przemysłowego – Grupy Azoty Kędzierzyn.

W części jawnej pracy doktorskiej dokonano przeglądu literatury plastyfikatorów do PVC. Ogromny rynek, w którym zachodzą dynamiczne zmiany związane z regulacjami unijnymi w kwestii wykorzystania potencjalnie niebezpiecznych ftalanów, a także projekty związane z „zieloną chemią” wymuszają na producentach poszukiwanie alternatywnych rozwiązań. Kluczowym wyzwaniem pozostaje umiejętne połączenie wyzwań rynkowych z podstawowymi zasadami chemii, które są niezmiennalne. Przedstawiono ogólne informacje na temat plastyfikatorów ze szczególnym uwzględnieniem właściwości, którymi musi cechować się taki związek chemiczny, aby mógł zostać wykorzystany w praktyce. Dokonano podziału najpowszechniejszych plastyfikatorów, a następnie scharakteryzowano DFA pod kątem wykorzystania tych związków w tworzywach PVC, zarówno poprzez tworzenie suchych mieszanek („dry-blend”) jak i past. Zadaniem tej części rozprawy doktorskiej było zwrócenie uwagi na zagadnienia naukowe i teoretyczne w taki sposób, aby móc wykorzystać je w praktyce i nadać im charakter wdrożeniowy.

Kolejny etap rozprawy obejmował część eksperymentalną, rozpoczynającą się od syntezy nowych związków chemicznych, które docelowo miały stanowić plastyfikatory do PVC. Prowadząc syntezy zwracano szczególną uwagę na całkowite przereagowanie grup karboksylowych, użytych w niedomiarze w stosunku do ilości grup hydroksylowych w mieszaninie reakcyjnej (parametr kontrolowany poprzez LK), możliwie jasną barwę produktu, możliwie niską lepkość oraz jego stabilność w czasie przechowywania. Badania przeprowadzono z szeregiem różnych kwasów dikarboksylowych i glikoli, przy różnych stosunkach molowych DFA do pozostałych kwasów oraz z różną ilością 2-EH, dodawanego na różnych etapach syntezy.

Kolejnym kamieniem milowym było wytypowanie z szeregu otrzymanych oligomerów tych, które wykazywały cechy dobrego plastyfikatora. Wstępną selekcję przeprowadzono wykonując w warunkach laboratoryjnych test kompatybilności polegający na otrzymaniu folii z PVC i zsyntezowanych oligoestrów. Na podstawie testu kompatybilności stwierdzono, że

oligoester który ma pełnić rolę plastyfikatora, powinien być otrzymany z DFA, ADA, TEG i 2-EH, przy czym stosunek molowy DFA do ADA nie powinien być wyższy niż 1:4. Na właściwości fizyko-chemiczne otrzymywanych oligomerów (lepkość i masa cząsteczkowa), wpływa także stosunek molowy grup hydroksylowych do karboksylowych w mieszaninie reakcyjnej, który był na poziomie 1,10 lub 1,35 oraz ilość stosowanego 2-EH. Korzystając z tych wytycznych, do dalszych badań wybrano cztery oligomery: PD_30 (DFA:ADA = 1:4, [-OH]), PD_31 (DFA:ADA = 1:9, 1,10 [-OH]), PD_43 (DFA:ADA = 1:9, 1,35 [-OH]) i PD_41 (DFA:ADA = 1:12, 1,1 [-OH]).

Trzecim kamieniem milowym było wykorzystanie wybranych oligoestrów PD_30, PD_31, PD_41, PD_43 do otrzymania dry-blend z suspensyjnego PVC, z których następnie w procesie wytłaczania otrzymano plastyfikowane tworzywo. Dry-blendy otrzymano także komercyjnymi plastyfikatorami (DEHT i DEHA), w celu porównania ich właściwości z nowymi plastyfikatorami. Wszystkie plastyfikatory stosowano w ilości 50 phr. Dodatkowo stosowano węglan wapnia – 10 phr oraz stabilizator termiczny Ca/Zn – 4,5 phr. Otrzymane plastyfikowane materiały poddano charakterystyce, oznaczając podstawowe właściwości termiczne i mechaniczne oraz wykonano badania migracji i odporności na wybrane rozpuszczalniki.

Najlepsze właściwości fizykochemiczne i mechaniczne uzyskano dla PVC plastyfikowanego oligoestrem PD_43, który został otrzymany przy stosunku molowym DFA:ADA wynoszącym 1:9 oraz z większym nadmiarem 2-EH. PD_43 miał najniższą lepkość i najniższą masę cząsteczkową spośród czterech wybranych oligoestrów. Wykazywał bardzo dobrą kompatybilność z PVC oraz charakteryzował się niską migracją z PVC. Tworzywo PVC uzyskane przy użyciu tego plastyfikatora miało najniższą twardość 88 ShA spośród nowych plastyfikatorów poddanych badaniu, a także najwyższą wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 18,3 MPa, lepszą niż mieszanki PVC uzyskane przy użyciu powszechnie stosowanych plastyfikatorów monomerycznych DEHT i DEHA, oraz porównywalne z nimi wydłużenie przy zerwaniu (317%) i moduł Younga (17 MPa).

Najgorsze właściwości plastyfikujące zarejestrowano dla oligomeru PD_30. Ilość 50 phr okazała się zbyt wysoka dla plastyfikatora PD_30 (który otrzymywany był przy stosunku DFA:ADA = 1:4), co powodowało powstawanie oleistej warstwy na formowanym wyrobie. Parametr rozpuszczalności obliczony dla tej kompozycji wyjaśnia nieco niższą kompatybilność tego oligoestru z PVC, a wyznaczona krytyczna zawartość plastyfikatora PD_30 (określona na podstawie T_g), wynosi około 30 phr.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że dimeryzowane kwasy tłuszczowe mogą znaleźć zastosowanie jako składnik plastyfikatorów do PVC, ale muszą być stosowane w ograniczonych ilościach, najlepiej w kompozycji z kwasem adypinowym. Opracowanie nowego plastyfikatora opiera się na znalezieniu „złotego środka” pomiędzy szeregiem właściwości, do których zalicza się kompatybilność, trwałość, wydajność, ale także cena. Zastosowanie oligoestrów o dużej M_w znacząco ogranicza jego migrację z układu, ale także zwiększa lepkość, powodując problemy z otrzymaniem i przetwórstwem dry-blend.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że PD 43 może być stosowany jako główny plastyfikator (w ilości 50 phr) do uzyskiwania mieszanek z PVC, natomiast pozostałe plastyfikatory np. PD 30, mogą być również stosowane, ale mniejszych w ilościach, najlepiej z innym plastyfikatorem monomerycznym. Dlatego wykonano również dry-blendy zawierające mieszaninę PD_30 i monomerycznego plastyfikatora DEHT, który produkowany jest przez Grupę Azoty Kędzierzyn.

Najlepsze właściwości fizyko-chemiczne i mechaniczne uzyskano dla tworzywa PVC plastyfikowanego z udziałem 30 phr PD_30 i 20 phr DEHT. Taka kompozycja plastyfikatorów pozwoliła otrzymać materiał o twardości 90 ShA, wytrzymałości na rozciąganie 18,4 MPa, i wydłużeniu przy zerwaniu ok. 300 %, o dobrej kompatybilności i stabilności.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że dimeryzowane kwasy tłuszczowe mogą znaleźć zastosowanie jako składnik plastyfikatorów do PVC, ale muszą być stosowane w ograniczonych ilościach, najlepiej w kompozycji z kwasem adypinowym. Opracowanie nowego plastyfikatora opiera się na znalezieniu „złotego środka” pomiędzy szeregiem właściwości, do których zalicza się kompatybilność, trwałość, wydajność, ale także cena. Zastosowanie oligoestrów o dużej M_w znacząco ogranicza jego migrację z układu, ale także zwiększa lepkość, powodując problemy z otrzymaniem i przetwórstwem dry-blend.

W kontekście doktoratu wdrożeniowego i praktycznego wykorzystania proponowanych produktów, należy zwrócić szczególną uwagę na analizę rynku, koszty wytwarzania i opłacalność produkcji w skali przemysłowej u partnera projektu – Grupy Azoty Kędzierzyn. Ze względu na poufny charakter danych oraz tajemnicę przedsiębiorstwa te punkty rozprawy doktorskiej, a także schemat instalacji w skali ćwierć-technicznej oraz wykorzystanie syntezowanych plastyfikatorów do produkcji past PVC zawarto w części tajnej rozprawy.

7. Bibliografia

1. Plastics – the Facts **2024**, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2024/>, dostęp online: 13.03.2025r.
2. Z. Florjańczyk, S. Penczek, Chemia Polimerów tom II Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowanie, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*, **2002**.
3. R. F. Grossman (ed.): Handbook of Vinyl Formulating, 2nd ed., *Wiley*, Hoboken, NJ **2008**.
4. M. Obłój-Muzaj, B. Świerż-Motysia, B. Szablowska; Polichlorek winylu; *WNT*; **1997**.
5. W. Szlezyngier, *Tworzywa sztuczne tom I*, Rzeszów, **1998**.
6. J. Pielichowski, A. Puszyński, Technologia tworzyw sztucznych, *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne*, **1994**.
7. G. Wypych, Principles of thermal degradation, In PVC Degradation and Stabilization, 3rd ed.; *ChemTec Publishing*, Toronto, ON, Canada, 79–167, **2020**.
8. ECHA, Appendices A and B to the Investigation Report on PVC and PVC Additives, **2023**. https://echa.europa.eu/documents/10162/17233/rest_pvc_investigation_report_appendix_a_b_en.pdf/5a1e8057-b576-73fd-e163-4587874349d3?t=1701157496271 [dostęp online: 17.03. 2025r.].
9. G. Wypych (ed), Handbook of Plasticizers, 4th Edition, *ChemTec Publishing*, Toronto, ON, Canada, **2023**.
10. M. Alger, Polymer Science Dictionary, 3rd ed., *Springer*, **2017**.
11. T. Rijavec1, M. Strlič, I. Kralj Cigić, Plastics in Heritage Collections; Poly(vinyl chloride) Degradation and Characterization, *Acta Chim. Slov.*, 67, 993–1013, **2020**.
12. J. Sampson, D. de Korte; DEHP-plasticised PVC: relevance to blood services, *Transfus Med.*, 21, 2, 73-83, **2011**. DOI:10.1111/j.1365-3148.2010.01056.x
13. J. Lasocka, P. Goczyńska, E. Lachert; New generation of bags (DEHP excluded) in light of reports presented at the 33rd ISBT Regional Congress in Göteborg, 17–21 June 2023; *J. Transfus. Med.*, 17, 1, 38–43, **2024**. DOI: 10.5603/jtm.99366
14. S. Waskiewicz, E. Langer, M. Tannenberg, P. Dziendziół, S. Jurczyk, Synthesis and study of properties of new oligoesters based on soybean oil as potential poly(vinyl chloride) plasticizers; *J. Appl. Polym. Sci.*, 54865, **2023**. DOI: 10.1002/app.54865
15. IHS Markit, Plasticizers, Chemical Economics Handbook, *IHS Markit*, London **2020**.
16. Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. – „Historia Spółki” <https://zak.grupaazoty.com/spolka/o-firmie/historia> [dostęp online 18.03.2025 r.]

17. Strategia Korporacyjna Grupy Azoty na lata 2021 - 2030; <https://raport2022.grupaazoty.com/strategia-2021-2030/> [dostęp online 18.03.2025r.]
18. M. Bocque, C. Voirin, V. Lapinte, S. Caillol, J.J. Robin, Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, 54, 11-33, **2016**. DOI: 10.1002/pola.27917
19. G.A. Vieira, M.A. da Silva, L.O. dos Santos, M.M. Beppu; Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review, *Eur. Polym. J.*, 47, 254–263, **2011**.
20. E. Langer, K. Bortel, M. Lenartowicz-Klik, S. Waśkiewicz, Plasticizers derived from post-consumer PET, Research trends and potential applications,, *Elsevier*, *Plastics Design Library*, 1-3, **2020**.
21. D.F. Cadogan, C.J. Howick, in: Kirk-Othmer (Ed.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, *John Wiley and Sons*, New York, **1996**, (Rozdział: “Plasticizers”).
22. B. Fleites-Jończyk, Plastyfikacja PVC z udziałem Oxoviflex® czyli jak poprawnie przeprowadzić proces produkcyjny na przykładzie materiałów powlekanych – artykuł ekspercki https://oxoplast.com/wpcontent/uploads/2017/03/2017_OXO_artykul_PL_ww_w.pdf [dostęp online: 19.03.2025r.]
23. W. L. Semon, G.A. Stahl; History of Vinyl Chloride Polymers. *J. Macromol. Sci. Part A-Pure Appl. Chem.*, 15, 6, 1263–1278, **1981**. DOI: 10.1080/00222338108066464
24. A. D. Godwin, *Applied Plastics Engineering Handbook*, 3rd Edition, *Elsevier Inc.*, **2024**.
25. V.Y. Senichev, V.V. Tereshatov, Theories of Compatibility, In *Handbook of Plasticizers*, 3rd Edition, *ChemTec Publishing*, 135-164, **2017**.
26. B. Pelzl, R. Wolf, B.L. Kaul; *Plastics, Additives*, in: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, *Wiley-VCH*, Weinheim, Germany, 619–671, **2012**.
27. ASM International: *Characterization and Failure Analysis of Plastics*, (Lampman S. ed.), *ASM International*; **2003**.
28. Y. Shi, Y. Yao, S. Lu, L. Chen, S. Chen, H. He, M. Ma, X. Wang; Synergistic Effect of Two Plasticizers on Thermal Stability, Transparency, and Migration Resistance of Zinc Arginine Stabilized PVC, *Polymers*, 14, 4560, 1-19, 2022. DOI: 10.3390/polym14214560
29. D.W. van Krevelen, K. Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4th Edition, *Elsevier*, **2009**.
30. S. Venkatram, C. Kim, A. Chandrasekaran, R. Ramprasad; Critical Assessment of the Hildebrand and Hansen Solubility Parameters for Polymers, *J. Chem. Inf. Model.*, 59, 4188–4194, **2019**. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00656

31. C. Hansen, Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2nd Ed. *CRC*, **2007**.
32. P. Dziendziół, S. Waśkiewicz, K. Jaszczyk, J. Czogała, E. Pankalla; Renewable raw materials-based plasticizers for poly(vinyl chloride), *Przem. Chem.*, 101, 10, 718-725, **2022**.
33. R. Jamarani, H.C. Erythropel, J.A. Nicell, R.L. Leask, M. Marić, How green is your plasticizer?, *Polymers*, 10, 834, **2018**.
34. T.C. Moorshead; Advances in PVC Compounding and Processing, Ed. M. Kaufman & Sons, London, p. 24, **1962**.
35. M. Kutz; Applied Plastics Engineering Handbook, Processing, Materials and Applications; 2nd ed., William Andrew, 24, **2017**.
36. A. Lindstrom, M. Hakkarainen, Migration resistance polymeric plasticizer for poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 4, 2458-2467, **2007**.
37. J.J. Ziska, J.W. Barlow, D.R. Paul, Miscibility in PVC-polyester blends, *Polymer*, 22, 7, 918-923, **1981**.
38. A. Lindstrom, Environmentally Friendly Plasticizers for PVC - Improved Material Properties and Long-Term Performance through Plasticizer Design, *FPT - KTH*, Stockholm, **2007**.
39. H.F. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Print and Online Editions, *John Wiley and Sons*, **2014**.
40. B.N. Rushton, N.S. Salomons, An investigation of factors relating to the exudation of polyester plasticizers from poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 2341-2358, **1969**.
41. C. Zhang, S. Feng, Effect of glycols on the properties of polyester polyols and of room-temperature-curable casting polyurethanes, *Polym. Int.*, 53, 1936-1940, **2004**.
42. C.M.R. Abreu, T.C. Rezende, A.C. Serra, A.C. Fonseca, R. Braslau; Convenient and industrially viable internal plasticization of poly(vinylchloride): copolymerization of vinyl chloride and commercial monomers; *Polymer*, 267, 125688, **2023**. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125688
43. F.J. Coelho, P.W. Skelly, L. Li, R. Braslau, Internal plasticization of PVC, *Polymer Reviews*, 62, 3, 485-528, **2021**. DOI:10.1080/15583724.2021.1986066
44. M.G.A. Vieira, M.A. da Silva, L.O. dos Santos, M.M. Beppu, Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review, *Eur. Polym. J.*, 47, 254, **2011**. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011

45. C.S. Brazel, S.L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 3rd ed., *Wiley*, rozdziały 7 i 18, **2012**.
46. U. Zucchelli, Pvc Flame Retardant Compositions, Patent: WO 2014013284 A1, **2014**.
47. P.H. Daniels, A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 15, 4, 219–223, **2009**. DOI:10.1002/vnl.20211
48. K. Bortel, Środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw polimerowych, Cz.2, *Przetwórstwo Tworzyw*, 148-153, **2008**.
49. EU 2023a, Commission Regulation (EU) 2023/923 of 3 May **2023** amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council as regards lead and its compounds in PVC (Text with EEA relevance), <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32023R0923&qid=1629107278018> [dostęp online: 09.04. 2025r.].
50. Ocena potrzeb regulacyjnych dotyczących ortoftalanów, (ECHA, **2021**) <https://echa.europa.eu/documents/10162/6033b6ce-50d9-4d5f-b762-e84ddb7a3513> [dostęp online: 09.04. 2025r.].
51. Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. – oferta produktowa <https://zak.grupaazoty.com/nasza-oferta/oxo/oxoviflex> [stan na 09.04.2025r.]
52. Karta charakterystyki produktu Eastman 168, MSDS, **2011**.
53. W.D. Arendt, E.L. McBride, R.D. Hanes; New Dibenzoate Plasticizer Blends for PVC Applications; *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2014**. DOI: 10.1002/vnl.21343
54. T. Bohnert, B. Stanhope, K. Gruszecki, S. Pitman, V. Elsworth; Unique Benzoate Plasticizer for Reducing Viscosity and Fusion Temperature; *J. Vinyl Additive Technol.*, 6, 3, 146-149, **2000**.
55. S.P. Gravel, E. McBride, Dibenzoate Plasticizers Offer a Safer.Viable Solution to Phthalates, Adhesives and Sealants Magazine, February 1, **2010**; <https://www.adhesivesmag.com/articles/88751-dibenzoateplasticizers-offer-a-safer-viable-solution-to-phthalates> [dostęp online: 16.04.2025r.].
56. B.E. Stanhope, W.D. Arendt; patent amerykański, 7.056.966 B2, *Velsicol Chemical Corporation*, Jun 6, **2006**.
57. A. Thelliez, C. Sumian, E. Chazard, S. Reichenberg, M. Lecoer, B. Decaudin; Migration of di(2-ethylhexyl) phthalate, diisononylcyclohexane-1,2-dicarboxylate and di(2-ethylhexyl) terephthalate from transfusion medical devices in labile blood

- products: A comparative study, *Vox Sang*, 118, 7, 533-542, **2023**. DOI: 10.1111/vox.13446.
58. L. Dahbi, A. Farce, N. Kambia, I. Séverin, T. Dine, E. Moreau, V. Sautou, M.C. Chagnon; In vitro and in silico approach to study the hormonal activities of the alternative plasticizer tri-(2-ethylhexyl) trimellitate TEHTM and its metabolites, *Arch Toxicol.*, 96, 3, 899-918, **2022**. DOI: 10.1007/s00204-022-03230-4.
 59. I.N. Vikhareva, P. Kruchinina, D. Manojlović; The Effect of Dicarboxylic Acid Structure on the Plasticizing Ability of Its Ester, *Polymers*, 16, 3372, **2024**. DOI: 10.3390/polym16233372
 60. G.J. van Veersen, A.J. Meulenberg, Relation between the chemical structure and the efficiency of plasticizers, *Kunststoffe*, 57, 561-566, **1967**.
 61. J. Czogała, E. Pankalla, R. Turczyn; Recent Attempts in the Design of Efficient PVC Plasticizers with Reduced Migration, *Materials*, 14, 844, **2021**. DOI: 10.3390/ma14040844
 62. A. Tracz, S. Boncel, E. Pankalla, A. Chrobok; Dibutyl sebacate as PVC ecoplasticizer—economic synthesis and functional properties, *R. Soc. Open Sci.*, 12, 241984, **2025**. DOI: 10.1098/rsos.241984
 63. S.S. Jagarlapudi, H.S. Cross, T. Das, W.A. Goddard; Thermomechanical Properties of Nontoxic Plasticizers for Polyvinyl Chloride Predicted from Molecular Dynamics Simulations, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 15, 20, 24858–24867, **2023**. DOI: 10.1021/acsami.3c02354
 64. T. Werpy, G. Petersen; Top Value Added Chemicals From Biomass, Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas; *U.S. Department of Energy*, **2004**. <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf> [dostęp online: 24.04.2025r.]
 65. V.G. Debabovl Prospects for biosuccinic acid production, *Appl Biochem Microbiol* 51, 787–791, **2015**. DOI: 10.1134/S0003683815080013
 66. A. Stuart, D.J. LeCaptain, C.Y. Lee, D.K. Mohanty; Poly(vinyl chloride) plasticized with mixtures of succinate di-esters – synthesis and characterization; *Eur. Polym. J.*, 49, 2785–2791, **2013**.
 67. G. Godbille-Cardona, J.A. Nicell, M. Marić, R.L. Leask; Succinate-based plasticizers: Effect of plasticizer structure on the mechanical and thermal performance of poly(vinyl chloride) plastic formulations; *J. Vinyl Addit. Technol.*; 29, 2, 283-293, **2023**.

68. A. Kermanshahi; Towards the Development of Green Plasticizers, A Thesis Submitted to the Graduate and Post-doctoral Studies Office in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy, McGill University Montreal, Canada, March **2010**.
69. R. C. Adams; *Medical Plast Biomater.*, **2001**.
70. A. De Bruyne, W. Stuyck, W. Deleu, J. Leinders, C. Marquez, K. Janssens, D. Sakellariou, R. Ghillebert, D.E. De Vos; Efficient two-step production of biobased plasticizers: dehydration-hydrogenation of citric acid followed by Fischer esterification, *Green Chem.*, 25, 3896-3908, **2023**. DOI: 10.1039/D2GC04678D
71. Raport firmy TRIDGE: Global vegetable oil production on record in **2023/24**; <https://www.tridge.com/news/vegetable-oil-production-on-record-in-202324> [dostęp online: 28.04.2025r.]
72. Y. Ma, Y. Hu, Y. Fang et al.; Recent advances in vegetable oil based fine chemicals and polymers, *Green Mat.*, **2024**. DOI: 10.1680/jgrma.24.00083
73. Z. Zhang, P. Jiang, D. Liu, *et al*, Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly(vinyl chloride), *J. Mater. Sci.*, 56, 10155–10182, **2021**. DOI: 10.1007/s10853-021-05934-x
74. R. Wang; Manufacturing of Vegetable Oils-Based Epoxy and Composites for Structural Applications, Rozprawa doktorska, strona 2329, **2014**. http://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations/2329 [dostęp online: 28.04.2025r.] .
75. J. Chen, Z. Liu, K. Wang, J. Huang, K. Li, X. Nie, J. Jiang; Epoxidized castor oil-based diglycidyl-phthalate plasticizer: Synthesis and thermal stabilizing effects on poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, 136, 47142, **2019**.
76. M.T. Benaniba, M. Massardier-Nageotte; Evaluation effects of biobased plasticizer on the thermal, mechanical, dynamical mechanical properties, and permanence of plasticized PVC; *J. Appl. Polym. Sci.*, 118, 3499-3508, **2010**.
77. O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, J. Lopez, R. Balard; Effect of the Epoxidized Linseed Oil Concentration as Natural Plasticizer in Vinyl Plastics; *J. Mater. Sci.*, 45, 4406-4413, **2010**.
78. J. Tan, B. Liu, Q. Fu, L. Wang, J. Xin, X. Zhu; Role of the oxethyl unit in the structure of vegetable oil-based plasticizer for PVC: An efficient strategy to enhance compatibility and plasticization. *Polymers*, 11, 779, **2019**.

79. N.Z. Rozaki, S.N. Gan, D.T.C. Ang; Environmentally Friendly Oil-Modified Polyesters as Polymeric Plasticizers for Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Environ.*, **25**, 286–295, **2017**.
80. C. Bueno-Ferrer, M.C. Garrigós, A. Jiménez; Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 2207–2212, **2010**.
81. R. Höfer; The Pine Biorefinery Platform Chemicals Value Chain, in book: Industrial Biorefineries & White Biotechnology, *Elsevier*, 137–146, **2015**.
82. Dimer Acid Market-Global Industry Analysis and Forecast (2025-2032); MAXIMIZE MARKET RESEARCH PVT. LTD, grudzień **2024**, <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-dimer-acid-market/84192/> [dostęp online: 04.05.2025r.].
83. Dimer Acid Market Report by Product Type (Standard, Distilled, Distilled and Hydrogenated), Application (Alkyd Resins, Adhesives and Elastomers, Lubricants, Polyamide Resins, Fuel Oil Additives, and Others), and Region 2025-2033. Raport firmy *imarc* <https://www.imarcgroup.com/dimer-acid-market> [dostęp online: 04.05.2025r.].
84. Croda International - Bio-Based Industrial Business - Ownership and Business Overview; <https://mergr.com/company/croda-international---bio-based-industrial-business> [dostęp online: 04.05.2025r.].
85. P.M. Paraskar, I. Major, M.R. Ladole, R.B. Doke, N.R. Patil, R.D. Kulkarni, Dimer fatty acid – A renewable building block for high-performance polymeric materials; *Ind. Crops Prod.*, **200**, 116817, **2023**.
86. E.C. Leonard; Polymerization-dimer acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, **1979**. DOI: 10.1007/BF02667445.
87. H.L. Ngo, E. Hoh, T.A. Foglia; Improved synthesis and characterization of saturated branched-chain fatty acid isomers, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **114**, 213–221, **2012**. DOI: 10.1002/ejlt.201000471
88. G. Singh, P.K.S. Yadav; Synthesis of Fatty Acid Dimers and Their Applications: An Overview; *Indian J. Adv. Chem. Sci.*, **10**, 1, 47-54, **2022**. DOI: 10.22607/IJACS.2022.1001009
89. X. Huang, G. Yin, G. Feng; Organic modification of montmorillonite and effect of catalytic selectivity on the dimerization of unsaturated fatty acid, *Turk. J. Chem.*, **42**, 50–62, **2018**. DOI:10.3906/kim-1704-61.

90. C.R. Frihart; Chemistry of Dimer Acid Production from Fatty Acids and the Structure–Property Relationships of Polyamides Made from These Dimer Acids, *Polymers*, 15, 3345, **2023**. DOI:10.3390/polym15163345
91. X. Huang, Y. Yin, B. Zhang, G. Feng; Effects of the structure and composition of montmorillonite on the dimerization of unsaturated fatty acids, *J. Braz. Chem. Soc.*, 29, 1516–1526, **2018**. DOI:10.21577/0103-5053.20180025.
92. W. McCabe, J. Smith, P. Harriott; Unit Operations of Chemical Engineering (7th edition), *McGraw Hill Chemical Engineering Series* 18, **2004**.
93. R.W. Johnson, Dimerization and polymerization, In Fatty Acids; Pryde, AOCS: Champaign, IL, USA, 343–352, **1979**.
94. Portfolio produktowe firmy Cargill <https://www.cargill.com/bioindustrial/pripol> [dostęp online: 07.05.2025r.]
95. H. Singh, J. Jimenez, W.H. Heath, W.S. Bae, A. Singh; Hydrophobic polyester, polycarbonate, polyols for use in polyurethane applications; patent amerykański; WO 2012/135625 A1, [0025]-[0026]; 4 październik, **2012**.
96. P.G. Odell, R. Carlini, L. Jiang; Processes for preparing difunctional compounds; patent amerykański; US 7.504.531 B2; 17 marzec, **2009**.
97. D. Hoorne; Novel Ingredients for Coatings Formulation; *KRICT*, Uniqema Singapore; 103-113, **1999**.
98. E.C. Leonard, Dimer acids, Humko Sheffield Chemical, *ECT*, 3, 768-782, **1995**.
99. W. Wang, Z. Zhang, M. Xu, Y. Zhang, Synthesis and characterization of polyamides based on dimer acid, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, 24, 367-370, **2009**.
100. J. Meng, C. Yao; Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane elastomers based on dimer fatty acid-ethylene glycol polyester diol, *e-Polym.*, 10, 1–12, **2010**. DOI:10.1515/epoly.2010.10.1.349.
101. H. Xue; Y. Xu-Ming; C. Wen-Jie; T. Chun-Yuan; Y. Guo-Qiang; F. Guang-Zhu; C₃₆ Dimer Fatty Acid-Based Flexible Unsaturated Polyester Resin: Improvement of Properties by Adjusting the Intermolecular Crosslinking Structure; *Sci. Adv. Mater.* 13, 597-607, **2021**.
102. U.D.N. Bajpai, Synthesis of plasticizing polyesters of dimer acid and propane–diol, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 693–697, **1993**. DOI:10.1002/app.1993.070500415.
103. Z. Özyürek, A.J. Nijenhuis, P.W.J. Heuvel, F.A.M. Buijsch; Polymer Composition Containing a Polymer, Which Polymer Contains Monomer Units of a Dimerised Fatty Acid; DSM IP Assets B.V.. – patent WO2012/080163, **2012**.

104. G.Z. Feng, H. Qu, Y. Cui, L. De, H.P. Li, K. Lu; Synthesis and kinetic studies on dimer fatty acid/polyethylene glycol polyester, *J. Polym. Res.*, 14, 115–119, **2007**. DOI: 10.1007/s10965-006-9090-6.
105. A. Li, K. Li; Development and characterization of pressure-sensitive adhesives from dimer acid and epoxides, *ACS Symp. Ser.*, 1192, 411–429, **2015**. DOI:10.1021/bk-2015-1192.ch025.
106. A.H.N. Armylisas, S.H.M. Fauzi, N.K. Mohd, S.K. Yeong, I. Zainab, C.S.N. Azwadi; Excellent properties of dimer fatty acid esters as biolubricant produced by catalyst- and solvent-free esterification, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 121, 1–8, **2019**. DOI:10.1002/ejlt.201900228.
107. S. Isah, J. Zhang, G. Biresaw, G.D. Strahan, A. Nunez, V.T. Wyatt, H. Ngo, G. Ozbay; Synthesis of Dimer Acid 2-Ethylhexyl Esters and their Physicochemical Properties as Biolubricant Base Stock and their Potential as Additive in Commercial Base Oils, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 98, 683–695, **2021**. DOI:10.1002/aocs.12455.
108. L. Maisonneuve, G. Chollet, E. Grau, H. Cramail, Vegetable oils: a source of polyols for polyurethane materials, *OCL*, 23, 508, **2016**. DOI:10.1051/ocl/2016031.
109. B. Grignard, J.M. Thomassin, S. Gennen, L. Poussard, L., Bonnaud, J.M. Raquez, P. Dubois, M.P. Tran, C.B. Park, C. Jerome, C. Detrembleur; CO₂-blown microcellular non-isocyanate polyurethane (NIPU) foams: from bio- and CO₂- sourced monomers to potentially thermal insulating materials, *Green. Chem*, 18, 2206–2215, **2016**. DOI:10.1039/c5gc02723c.
110. C. Bueno-Ferrer, E. Hablot, M.D.C. Garrigos, S. Bocchini, L. Averous, A. Jimenez; Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative biobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids, *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 1964–1969, **2012**. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.002.
111. S.D. Rajput, P.P. Mahulikar, V.V. Gite; Biobased dimer fatty acid containing two pack polyurethane for woodfinished coatings, *Prog. Org Coat.*, 77, 3184-3193, **2013**.
112. S. Chandra, N. Karak; Environmentally friendly polyurethane dispersion derived from dimer acid and citric acid, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6, 16412–16423, **2018**. DOI:10.1021/acssuschemeng.8b03474.
113. L. Hojabri, X. Kong, S.S. Narine; Fatty acid-derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: synthesis, polymerization, and characterization, *Biomacromolecules*, 10, 884–891, **2009**. DOI:10.1021/bm801411w.

114. T. Bilgi, Processing of PVC; *APPO*, 2, 39-68, **1998**. DOI:10.1016/B978-081551426-8.50005-2.
115. M. Obłój-Muzaj, B. Świerż-Motysia, B. Szablowska; Polichlorek winylu; *WNT*; **1997**.
116. K. Piszczek; Żelowanie suspensyjnego, nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu), Rozprawy nr 138; Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana I Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy; **2009**.
117. S. Patrick, PVC Compounds and Processing; *Rapra Review Reports*, 15, 3, **2004**.
118. B. Fleites-Jończyk, Technologia wytwarzania wyrobów skóropodobnych na bazie PVC-e; materiały eksperckie; JB Oxoplast, Grupa Azoty Kędzierzyn, **2022**.
119. The Essential Ingredients in a PVC Formulation Are; <https://www.scribd.com/document/128346096/The-Essential-Ingredients-in-a-PVC-Formulation-Are> [dostęp online: 23.05.2025 r.]
120. J.C. Garcia; A. Marcilla; Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion process of PVC plastisols; *Polymer*, 39, 15, 3507-3514, **1998**.
121. V. Silano i inni; EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes and Processing Aids (CEP); Update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and diisodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials – opinia naukowców; *EFSA Journal*, **2019**. DOI:10.2903/j.efsa.2019.5838
122. Artykuł branżowy w serwisie Bankier.pl <https://www.bankier.pl/wiadomosc/Znaczenie-podwyzki-cen-m-in-olejow-roslinnych-Problemem-lancuchy-dostaw-8483380.html?utm> [dostęp online: 01.06.2025 r.]
123. M.C. Morejón, A. Franz, R. Karande, F. Harnisch; Integrated electrosynthesis and biosynthesis for the production of adipic acid from lignin-derived phenols; *Green Chem.*, 25, 4662–4666, **2023**. DOI: 10.1039/d3gc01105d
124. B. Priya, A. Kumar, P. Garg, U. Deshpande, Pd/HAP Catalyzed Synthesis of Adipic Acid from 1,6-Hexanediol under Aerial Base-free Conditions; *ChemCatChem*, 15, 19, **2023**. DOI:10.1002/cctc.202300863
125. Norma EN ISO 660; Animal and Vegetable Fats and Oils–Determination of Acid Value and Acidity, ISO: Geneva, Szwajcaria, **2020**.
126. Norma ISO 255; Belt Drives–Pulleys for V-belts (System Based on DatumWidth)–Geometrical Inspection of Grooves, ISO: Geneva, Szwajcaria, **2023**.

127. Norma EN ISO 527-2; Plastics–Determination of Tensile Properties–Part 2: Test Conditions for Moulding and Extrusion Plastics, ISO: Geneva, Szwajcaria, **2012**.
128. Norma PN-EN ISO 868; Tworzywa sztuczne i ebonit — Oznaczanie twardości wgłębnej za pomocą durometru (twardość Shore’a), ISO: Genewa, Szwajcaria, **2003**.
129. Norma EN ISO 177; Plastics–Determination of Migration of Plasticizers, ISO: Geneva, Szwajcaria, **2016**.
130. Norma: ASTM D1239-14 Standard Test Method For Resistance Of Plastic Films To Extraction By Chemicals, ASTM International: West Conshohocken, Pensylwania, USA, **2014**.
131. Oferta sprzedażowa reaktorów Büchi firmy LPP Equipment; <https://www.lpp-equipment.pl/produkty/reaktory/szklane-reaktory/laboratoryjne/minipilot> [dostęp online: 08.06.2025 r.]
132. M.A. da Silva, M.G.A. Vieira, A.C.G. Maçumoto, M.M. Beppu; Polyvinylchloride and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid, *Polym. Test*, 30, 5, 478-484, **2011**. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.03.008
133. A. Lindström, M. Hakkarainen; Environmentally Friendly Plasticizers for Poly(vinyl chloride)—Improved Mechanical Properties and Compatibility by Using Branched Poly(butylene adipate) as a Polymeric Plasticizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 2180–2188, **2006**. DOI: 10.1002/app.23633
134. T. Saurabh, M. Patnaik, S.L. Bhagt, V.C. Renge; Epoxidation of vegetable oils: review, *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, 4, 25, 491-501, **2011**.
135. V.J. Hattimattur, V.R. Sangale, P.S. Zade, M.B. Mandake, S. Walke; Review: Epoxidation of Vegetable oils, *Int. J. Trend Res. Dev.*, 5, 2, 542-548, **2018**.
136. B. Sun, B.I. Chaudhary, C.Y. Shen, D. Mao, D.M. Yuan, G.C. Dai, B. Li, J.M. Cogen; Thermal Stability of epoxidized soybean oil and its absorption and migration in poly(vinyl chloride), *Polym. Eng. Sci.*, 53, 8, 1645–1656, **2013**. DOI: 10.1002/pen.23417
137. S. Akter, M.M. Rahman, M. Auerbach, B. Langer; Effect of Bio-Based Plasticizers From Modified Vegetable Oils in a New Formulation of PVC Materials, *J. Appl. Polym.*, 142, 56527, 1-16, **2024**. DOI:10.1002/app
138. G. Bajetto, S. Scutera, F. Menotti, G. Banche, G. Chiaradia, C. Turesso, M. De Andrea, M. Vallino, D.S. Van Es, M. Biolatti, V. Dell’Oste, T. Musso; Antimicrobial Efficacy of a

- Vegetable Oil Plasticizer in PVC Matrices, *Polymers*, 16, 1046, 1-20, **2024**. DOI: 10.3390/polym16081046
139. W.S. Bae, R. Tabor, K.A. Rogers, S.L. Mukerjee; Polymeric Plasticizer Compositions, Patent US2017/0121457A1, **2017**.
 140. Plasticizer composition for polyvinyl chloride, Patent firmy Evonik Degussa GmbH EP2426165(A1), **2012**.
 141. A. Gartili, S. Caillol, B. Briou, V. Lapinte; One step beyond for CNSL-based plasticizers for PVC: Use of cardol, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 126, 2400086, 1-12, **2024**. DOI: 10.1002/ejlt.202400086.
 142. L. Brühl, Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 6, 116, 707-715, **2014**. DOI:10.1002/ejlt.201300273
 143. M. Aguirre, S. Marmesat, M.V. Ruiz Méndez i M.C. Dobarganes; Application of high-temperature gas chromatography to the analysis of used frying fats; 61, 2, 197-202, **2010**. DOI: 10.3989/gya.109409
 144. S.L. Hansen, W.J. Krueger, L.B. Dunn, Jr., W.E. Artz; Nuclear Magnetic Resonance and Gas Chromatography/Mass Spectroscopy Analysis of the Nonvolatile Components Produced during Heating of Oleic Acid Esterified Propoxylated Glycerol, a Fat Substitute Model Compound, and Trioleylglycerol; *J. Agric. Food Chem.*, 45, 4730-4739, **1997**.
 145. I.C. McNeill, L. Memetea, W.J.A. Cole; A study of the products of PVC thermal degradation, *Polym. Degrad. Stab.*, 49, 1, 181–191, **1995**. DOI:10.1016/j.wasman.2015.11.041
 146. L. Coltro, J.B. Pitta, E. Madaleno; Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films, *Polym. Test*, 32, 272–278, **2013**. DOI:10.1016/j.polymertesting.2012.11.009
 147. B. Bouchareb, M.T. Benaniba, Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly(vinyl chloride); *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 3442–3450, **2008**. DOI:10.1002/app.27458
 148. W. Hreczuch, K. Dąbrowska, A. Chruściel, A. Sznajdrowska, K. Materna; 2-Ethylhexanol Derivatives as Nonionic Surfactants: Synthesis and Properties; *J. Surface. Deterg.*, 19, 155–164, **2016**. DOI 10.1007/s11743-015-1760-0
 149. K.M. Lim, Y.C. Ching, S.N. Gan, Effect of Palm Oil Bio-Based Plasticizer on the Morphological, Thermal and Mechanical Properties of Poly(Vinyl Chloride), *Polymers*, 7, 2031-2043, **2015**. DOI:10.3390/polym7101498
 150. P. Jia; H. Xia, K. Tang, Y. Zhou, Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review. *Polymers*, 10, 1303, **2018**. DOI: 10.3390/polym10121303

Dorobek naukowy

1. Publikacje

1. **P. Dziendziol**, S. Waśkiewicz, K. Jaszczyk, J. Czogała, E. Pankalla; Plastyfikatory do poli(chlorku winylu) na bazie surowców odnawialnych; *Przemysł Chemiczny*, 101/10, **2022**. DOI: 10.15199/62.2022.10.10.
2. J. Czogała, R. Turczyn, M. Łapkowski, K. Kozieł, S. Jurczyk, **P. Dziendziol**, E. Pankalla; Metoda szybkiego szacowania przydatności nowych związków do plastyfikacji poli(chlorku winylu); *Przemysł Chemiczny*, 101/10, **2022**. DOI: 10.15199/62.2022.10.
3. S. Waskiewicz, E. Langer, M. Tannenberg, **P. Dziendziol**, S. Jurczyk, Synthesis and study of properties of new oligoesters based on soybean oil as potential poly(vinyl chloride) plasticizers; *J. Appl. Polym. Sci.* 54865, **2023**. DOI: 10.1002/app.54865.
4. J. Czogała, R. Turczyn, M. Łapkowski, K. Kozieł, S. Jurczyk, **P. Dziendziol**, E. Pankalla; Metoda szybkiego szacowania przydatności nowych związków do plastyfikacji poli(chlorku winylu). *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* marzec-kwiecień **2023** (przedruk).
5. **P. Dziendziol**, S. Waśkiewicz, K. Jaszczyk; New Biobased Plasticizers for PVC Derived from Saturated Dimerized Fatty Acids. *Materials*, 18, 2155, **2025**. DOI: 10.3390/ma18092155.

W przygotowaniu:

1. **P. Dziendziol**, S. Waśkiewicz, K. Jaszczyk; PVC blends obtained using novel oligomeric plasticizers based on dimerized fatty acids.

2. Zgłoszenia patentowe

1. **P. Dziendziol**, S. Waśkiewicz, K. Jaszczyk, E. Pankalla; Sposób otrzymywania oligoestrów na bazie pochodnych kwasów tłuszczowych i ich zastosowanie; data zgłoszenia: 30.08.2023 r., nr **P.445958**.

3. Rozdziały z monografii

1. S. Waśkiewicz, **P. Dziendziol**, E. Langer; Synthesis of new oligoesterdiols based on waste poly(ethylene terephthalate) and dimerized fatty acid; W: Silesian Meetings on Polymer Materials. *Polymat 2022* Zabrze, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, s.62, ISBN 978-83-964446-0-8.

4. Wystąpienia na konferencjach

1. S. Waśkiewicz, **P. Dziendziol**, E. Langer; Synthesis of new oligoesterols based on waste poly(ethylene terephthalate) and dimerised fatty acids as a binder for polyurethane organic coatings – *European Technical Coating Congress* – 12-14 lipca 2022, Kraków – poster naukowy.
2. **P. Dziendziol**, S. Waśkiewicz, K. Jaszczyk, E. Pankalla; Plastyfikatory do poli(chlorku winylu) otrzymywane z wykorzystaniem surowców odnawialnych – konferencja regionalna „Innowacyjność Województwa Opolskiego w nowym okresie programowania Zielone Innowacje w przemyśle i rolnictwie” – 5 października 2022, Zakrzów – poster naukowy.
3. **P. Dziendziol**, New plasticizers for poly(vinyl chloride) based on environmentally friendly bio succinic acid – *Europeana Science Open Forum (ESOF)* – 12-15 czerwca 2024, Katowice – poster naukowy.
4. **P. Dziendziol**, S. Waśkiewicz, K. Jaszczyk; Nowe plastyfikatory do poli(chlorku winylu) otrzymane z udziałem dimeryzowanych kwasów tłuszczowych – *XI Kongres Technologii Chemicznej* – 16-19 września 2024, Poznań – komunikat ustny, sekcijny.