УДК 675.92.02

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ

А.М. Нарзуллаева
Бухарский государственный технический университет
E-mail: narzullaeva.aziza@yandex.ru
Садикова М.М.
Бухарский государственный технический университет
Исломова С.У.
Бухарский государственный технический университет
Tel: +99891 412 64 96

Аннотация: В статье приведён литературный обзор по использованию растительных масел в качестве пластификаторов для полимеров. Авторами предлагается методика получения экологически чистого пластификатора для ПВХ композиций из масла клещевины, приведены результаты исследований в этом направлении, приведены оптимальные варианты методики получения экологичного пластификатора.

Ключевые слова: поливинилхлорид, полимеры, растительные масла, синтез, дибутилфталат, диоктилфталат, пластификатор, композиция, поливинилхлорид, касторовое масло, глицерин, технология, экология.

Abstract: This article provides a literature review on the use of vegetable oils as plasticizers for polymers. The authors propose a method for producing an environmentally friendly plasticizer for PVC composites from castor oil, present research results in this area, and identify optimal methods for producing an environmentally friendly plasticizer.

Keywords: polyvinyl chloride, polymers, vegetable oils, synthesis, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, plasticizer, composition, polyvinyl chloride, castor oil, glycerin, technology, ecology.

Annotatsiya. maqolada o'simlik moylarini polimerlar uchun plastifikator sifatida ishlatish bo'yicha adabiy sharh berilgan. Mualliflar Kastor yog'idan PVX kompozitsiyalari uchun ekologik toza plastifikatorni olish metodologiyasini taklif qilishadi, ushbu yo'nalishdagi tadqiqotlar natijalari keltirilgan, ekologik toza plastifikatorni olish metodologiyasining maqbul variantlari keltirilgan.

Kalit so'zlar: polivinilxlorid, polimerlar, o'simlik moylari, sintez, dibutil ftalat, dioktil ftalat, plastifikator, kompozitsiya, polivinilxlorid, Kastor yog'i, glitserin, texnologiya, ekologiya.

Введение.

Как можно заметить, химическая промышленность нашей страны стремительно набирает рост, и производимая продукция тоже должна

ISSN 3030-3907

соответствовать требованиям времени. За исключением некоторых химических фирм, в Республике отсутствует промышленное производство добавок к ПВХ как таковых. Проблема объясняется отсутствием не только современных технологий, но и сырья, используемого в производстве качественных композиций ПВХ.

За рубежом дело обстоит несколько иначе, однако и здесь имеются недостатки, над которыми стоит поработать.

Из-за их химической стабильности, универсальности, легкости и ограниченного стоимость по отношению к другим классам материалов (например, металлы и керамики), в последние десятилетия полимеры нашли широкое распространение. Применение во многих технологических областях, таких как строительство, электроника, упаковка и здравоохранение. Пластмассы по всему миру производство в 2017 году составило 354 млн тонн, и около 26% полимеры были произведены в Китае [1; 59-63-с.]

Даже если интерес к полимерным смесям постоянно увеличивается, история полимерных сплавов довольно длинная и связанных с разработкой различных полимерных матриц. На самом деле, возможность смешивания двух или более матриц может привести к разработка новых полимеров с индивидуальными свойствами, отличается от составляющих, преодолевая, таким образом, проблемы из-за синтеза новых видов полимеров. На общем уровне пять различных методов, т. е. смешивание расплава, смешивание растворов, смешивание латекса, частичный блок- или привитой сополимер-образования и синтеза взаимопроникающих полимерных сеток, может быть предназначены для переработки полимерных смесей. [1; 59-63-с.].

Пластмассы сделали нашу жизнь проще. От предметов домашнего обихода до медицинского оборудования, пластмассы являются неотъемлемой частью нашей жизни. Они могут быть спроектированы с индивидуальными свойствами и противостоять деградации окружающей среды и времени. Медицинские пластмассы разрабатываются для конкретных применений они произвели революцию в промышленности главным образом из-за простоты обработки и могут быть легко функционализированы для придания желаемого химического или функциональные свойства. Медицинские инструменты, изготовленные из стали, керамики или стекла теперь заменены пластиком, который оказался экономичным и долговечным. [2;199-208-с.].

Большое количество отличных работ, описывающих исследование термостабилизаторов [3; 426-429-с.] и смазочных материалов ПВХ, упомянуто в специальной литературе [4; 15-17-с.].

ISSN 3030-3907

В последние годы наблюдается быстрый рост использования растительных масел, для получения широкого спектра полимеров для замены полимеров на нефтяной основе для минимизации воздействия на окружающую среду. Несъедобное касторовое масло (CO) можно получить из клещевины, которая легко растет даже в засушливой местности. CO является многообещающим источником для разработки нескольких полимеров, таких как полиуретаны, полиэфиры, полиамиды и эпоксидные полимеры. Было разработано несколько путей синтеза, и были изучены различные свойства полимеров для промышленного применения. Кроме того, в эти полимеры были включены наполнители и волокна, в том числе наноматериалы, для улучшения их физических, термических и механических свойств. В этом обзоре освещается разработка полимеров на основе CO и их композитов с привлекательными свойствами для промышленных и биомедицинских применений [5; 4639-4662-с.].

Синтез нетоксичных пластификаторов, полученных из отходов канифолиоперерабатывающей промышленности, может снизить загрязнение окружающей среды и способствовать полноценной утилизации отходов канифоли. В этом исследовании четыре вида устойчивых разветвленных пластификаторов, полученных из ресурса биомассы , эвгенола (полученного из отходов производства канифоли), были синтезированы с помощью однореакторной полимеризации без растворителя и использованы для пластификации поливинилхлорида.(ПВХ). Внутренне пластифицированный ПВХ был изготовлен с использованием тиолированного ДФЭ (разветвленных пластификаторов на основе эвгенола). Были исследованы термическая стабильность, свойства при растяжении, микроструктура, летучесть и стойкость к экстракции растворителем пластифицированного ПВХ. По сравнению с коммерческим пластификатором диоктилфталатом термическая стабильность, эффективность пластификации и устойчивость к миграции разветвленных пластификаторов выше. Все разветвленные пластификаторы имеют потенциальное применение в пластмассовых изделиях [6; 104-331-с.].

Гидролиз касторового масла с использованием фермента липазы проводят в реакторе периодического действия при комнатной температуре (35-40^{0}C). С целью снижения затрат на ферментативно-катализируемую реакцию выбирают воду в масляной эмульсии и соотношение масла к воде 3:1. Концентрация фермента в реакционной смеси оптимизирована. Изучено влияние различных добавок, таких как растворитель и соль, которые могут увеличить скорость реакции. Установлено, что глицерин не оказывает никакого влияния на гидролиз масла. Также была проверена возможность

ISSN 3030-3907

повторного использования фермента липазы. Выход ферментативного гидролиза касторового масла сравнивается с выходом кокосового и оливкового масел [7;93-99-с.].

Существует исследование по фототермическим полиуретанам с эффектом памяти формы, которые привлекают все больше внимания благодаря своей точности, гибкости и дистанционному управлению. Однако современные фототермические SMPU часто основаны на ресурсах на основе нефти и используют неорганические или металлические наночастицы *в* качестве фототермических агентов, что не только вызовет ресурсный кризис, но и загрязнит окружающую среду. Кроме того, их собственная невоспроизводимость еще больше усугубила бы недостатки, упомянутые выше. Сообщается о полиуретанах, с эффектом памяти формы на основе касторового масла (КМ) без наночастиц, пригодных для вторичной переработки и чувствительных к фототермии. Благодаря рациональному молекулярному дизайну механические свойства фотополиуретанов могут претерпевать широкий спектр изменений - от мягких к жестким, а затем и к твердым [8].

Материалы и методы. Масло клещевины– растительное масло, которое добывают путём отжима из семян клещевины, причём технология отжима может быть, как горячей, так и холодной. Чаще бесцветная, иногда имеет слабый жёлтый оттенок, густая и довольно вязкая жидкость. Авторы статьи получили пластификатор для поливинихлорида на основе масла клещевины, который обрабатывали диметилтерефталатом, в результате чего образовался сложный эфир терефталевой кислоты с диглицеридом касторового масла.

ISSN 3030-3907

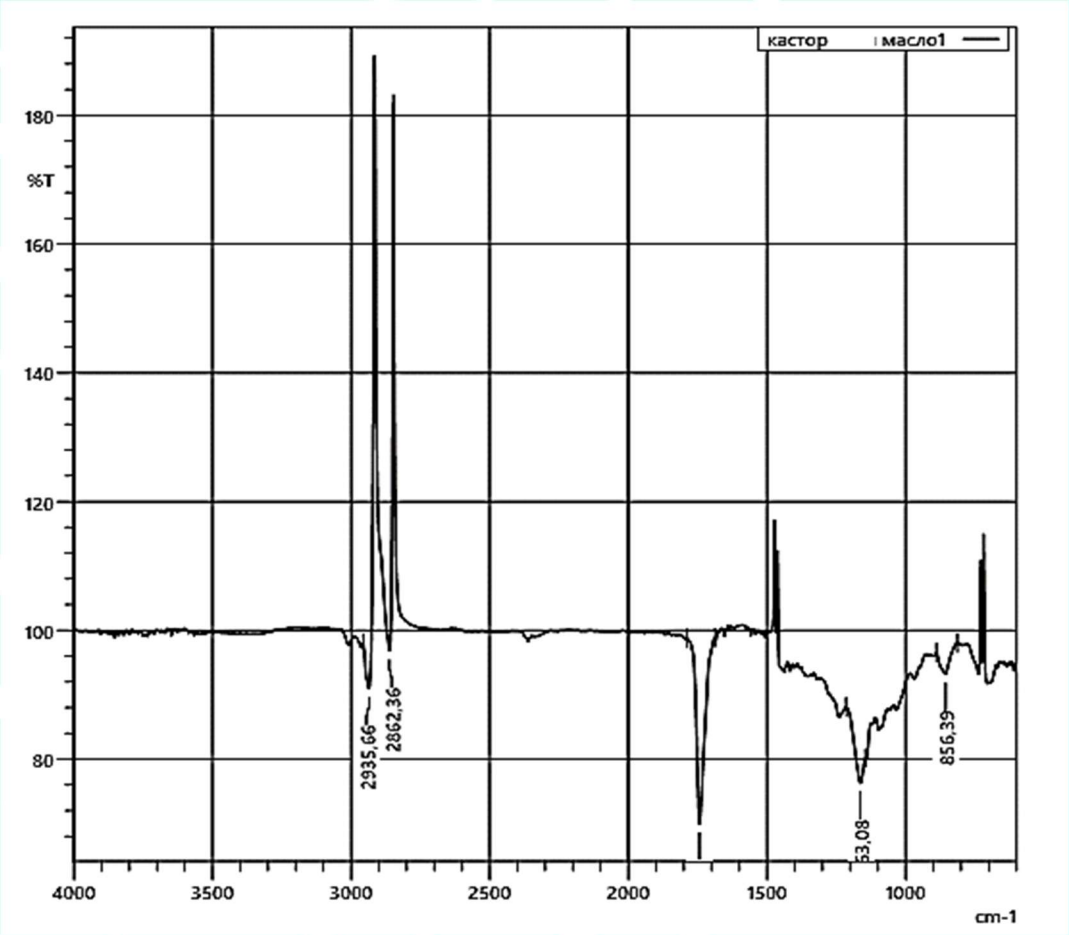


Рис. 1. ИК-спектроскопия масла клещевины

Наличие винильной группы соответствует полосам поглощения 1800-1750 см$^{-1}$, алифатические соединения соответствуют полосам поглощения 890-820 см$^{-1}$, полосы поглощения, соответствующие группам (-CH-), колеблются в интервале 2935±1 и 2862±1.

Ниже приведено количество содержания жирных кислот касторового масла:

Пальмитиновая кислота ≤ 2 (1,43%), Стеариновая кислота ≤ 2,5 (1,29), Олеиновая кислота 2,5+6 (4,17), Рицинолевая кислота 85-92 (87,57%), Линолевая кислота 2,5+7 (5,42).

Как можно увидеть большую долю этого масла составляют глицериды вязкой рицинолевой кислоты ($C_{18}H_{34}O_3$), содержащей в огромной молекуле только одну ненасыщенную связь. Остальное приходится на глицериды линолевой и олеиновой кислот.

Для получения пластификатора на основе касторового масла в колбу, снабженную мешалкой и охлаждающим агентом, добавляли касторовое масло и глицерин, в присутствии катализатора. Реакцию проводили в течение 4 часов при температуре от 180ºС. Через 4 часа хладагент заменяли на сепаратор Дина Старка и нагревали в течение 2 часов. Выход целевого

ISSN 3030-3907

продукта составил от 89 до 95%. Продукт, образующийся в колбе, не имеет цвета, запах слабо напоминает запах касторового масла.

Пластификатор на основе растительного масла добавляли к ПВХ в различных соотношениях, при различной температуре. Нагрев производили как в муфельной печи, так и на электрической плите. Оптимальным вариантом явилось нагревание на электрической печи, поскольку имеется возможность постоянного перемешивания сырья, и как результат более однородная масса и качественный выход продукта.

Результаты и обсуждение. Одним из факторов получения качественного продукта явилось интенсивное перемешивание, поскольку чем однороднее масса сырья, тем получившийся полимер был более эластичен и невооружённым глазом.

При проведении исследований образцы композиций ПВХ более длительное время сохраняли пластичность (около 13 мин), что позволит расширить ассортимент производимой продукции благодаря пластичности при переработке сырья. Готовый продукт в данном случае может использоваться в производстве жёстких ПВХ изделий, требующих экологичность.

Таблица–1

Количественные результаты проведения эксперимента по синтезу пластификатора для ПВХ на основе касторового масла

№	Мольное соотношение Касторове масло: Глицерин	Время, час	Т, ^{0}C	Выход, %
1	1:0,5	6	170	82,3
2	1:3		175	84,8
3	1:1,5		180	73,9
4	1:2		185	87,7
5	1:1		190	89,6
6	1:0,5	6	170	81,4
7	1:3		175	81,5
8	1:1,5		180	83,4
9	1:2		185	88,4
10	1:1		190	90,2

Из проведённых опытов оптимальным вариантом следует считать третий вариант, где соотношение касторовое масло и глицерин составили 1:3 соответственно.

При проведении исследований образцы композиций ПВХ более длительное время сохраняли пластичность (около 13 мин), что позволит

ISSN 3030-3907

расширить ассортимент производимой продукции благодаря пластичности при переработке сырья. Готовый продукт в данном случае может использоваться в производстве жёстких ПВХ изделий, требующих экологичность.

Ниже представлен график ИК-спектроскопии полученного образца

Наличие не ярко выраженного поглощения камертона в области 3500-3000 см^{1}, свидетельствует о наличии небольшого количества ОН- групп. Почти все остальные пики соответствуют валентным колебаниям С-Н групп, кетонов, алкенов, алкинов и т.д. Наиболее ярко выраженные из них 2926,01 см$^{-1}$, 2854,65 см$^{-1}$– поглощение CH_2 – структурных фрагментов алканов.

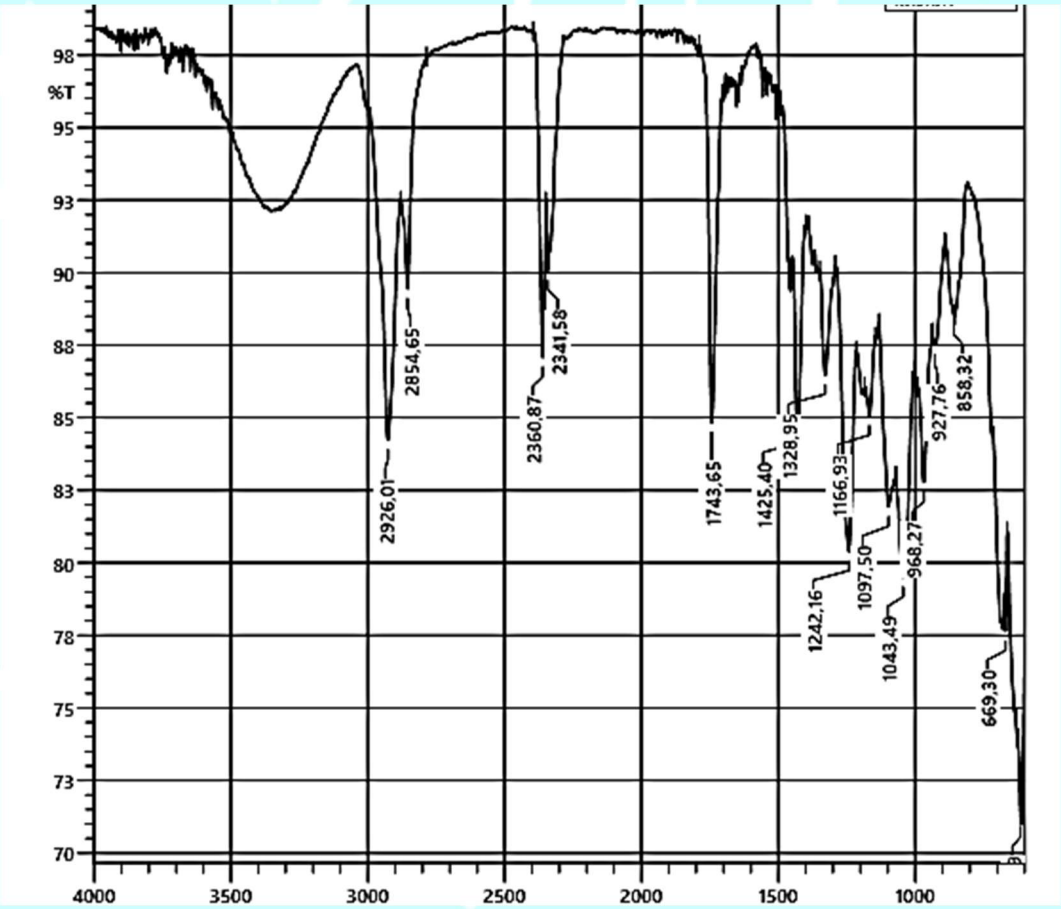


Рис. 2. График ИК-спектроскопии образца композиционного ПВХ

Ниже приведена технологическая схема получения пластификатора на основе касторового масла.

Глицерин и касторовое масло из ёмкостей с дозаторами 1 и 2 поступают в реактор 3 интенсивного смешения, где происходит процесс переэтерификации при температуре от 180 до 250^{0}С, следом, образовавшийся эфир поступает в реактор 4, здесь он смешивается с диметилтерефталатом из ёмкости 6, после чего поступает на разделительную колонну 5, где методом дистилляции, готовый продукт отделяется от веществ, не вступивших в реакцию. Они впоследствии идут на рецикл.

ISSN 3030-3907

Заключение. Благодаря замене пластификатора ПВХ диоктифталата на пластификатор на основе масла клещевины, получена возможность получения нетоксичной и экологически безопасной ПВХ композиции, которую впоследствии можно использовать для производства мед оснащения и детских игрушек выявлены оптимальные параметры проведения процесса синтеза пластификатора на основе масла клещевины, а также получены ИК-спектрограммы ПВХ композиции с применением синтезированного пластификатора.

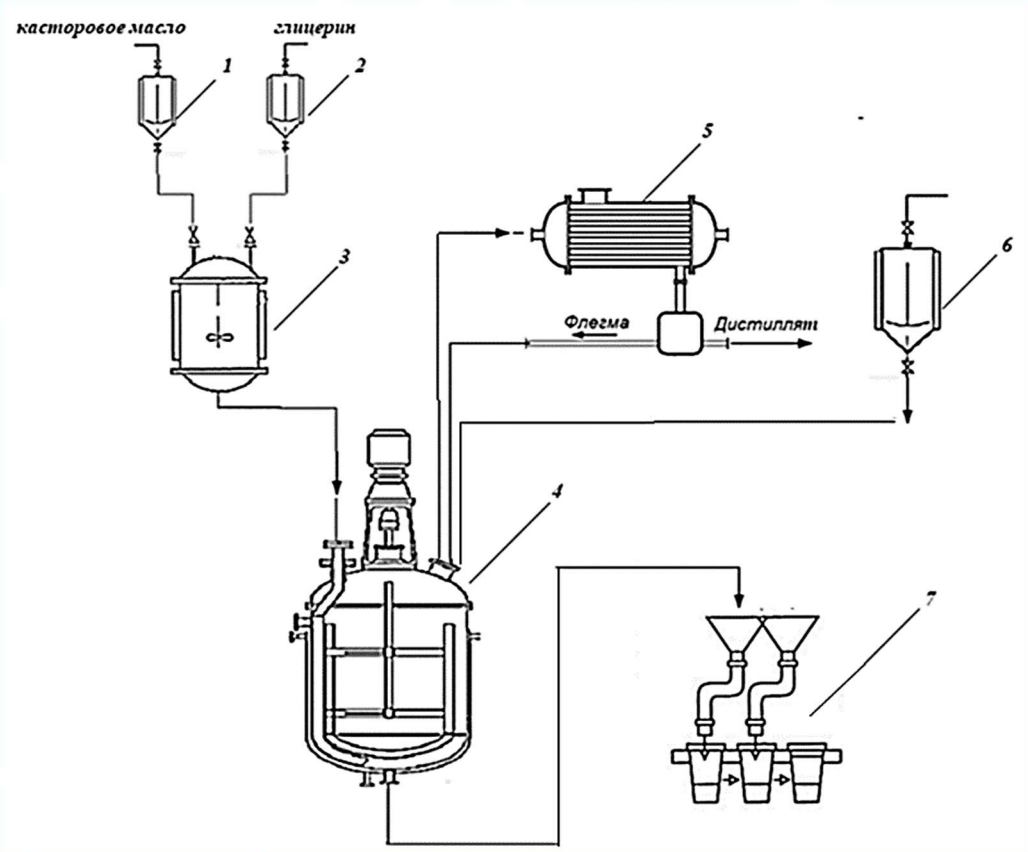


Рис-2. Технологическая схема получения пластификатора на основе касторового масла

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леда Колтро, Джойс Питта, Эмерсон Мадалено, Оценка эффективности новых пластификаторов для стретч-пленок ПВХ, Polymer Testing, Volume 32, Issue 2, апрель 2013 , страницы 272-278, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941812002255?via%3Dihub.

2. Zweifel, H., (Ed.), Plastics Additive Handbook, 5th ed. (2001) Carl Hanser Publishers. Munich., http://files.hanser.de/Files/Article/ARTK_IVZ_9783446408012_0001.pdf

3. Lutz, J. T. Jr., Grossman, R. R. (Eds.), Polymer Modifiers and Additives (2001) Marcel Dckker, New York.

ISSN 3030-3907

4. Индранил Чакраборти, Кошик Чаттерджи, Полимеры и композиты, полученные из касторового масла, как устойчивые материалы и разлагаемые биоматериалы: текущее состояние и новые тенденции, Biomacromolecules, Volume 21, Issue 12, 2020 , Страницы 4639-4662, https://www.sciencedirect.com/org/science/article/abs/pii/S152577972100917X
5. Юн Ху, Цзин Чжоу, Юфэн Ма, Ю Бэй, Фейлун Хуэ, Жимин Коуб, Юнхун Чжоу, Пуйо Цзя, Разветвленные пластификаторы, полученные из эвгенола посредством зеленой полимеризации для маломиграционных и внешне/внутренне пластифицированных поливинилхлоридных материалов., Арабский журнал химии, Том 15, Выпуск 12, декабрь 2022, 104-331, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535222006475?via%3Dihub
6. Вирендра К. Ратод, Анирудха Б. Пандит, Влияние различных добавок на ферментативный гидролиз касторового масла, Elsevier, 2009 г.
7. Нарзуллаева А.М., Умаров Б.Н., Вохидов Э.А. Синтез экологически чистого пластификатора для ПВХ композиций, на основе растительного сырья // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2024. 3(120). URL: *https://7universum.com/ru/tech/archive/item/17037*
8. Xiangzhao Wang, Xiaobin Huang, Zemin Ji, Wenbin Hu, Haoqiang Sheng, Xiaofei Li Nanoparticle-free, recyclable, and photothermal-responsive castor-oil-based shape memory polyurethane with regulatable mechanical properties and antibacterial activity, Industrial Crops & Products 206 (2023) 117628, https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117628

ISSN 3030-3907