ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАСТОРОВОГО МАСЛА

Нарзуллаева Азиза Муродиллаевна
Бухарский государственный технический университет д-р филос. тех. наук(PhD), доц,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: narzullaeva.aziza@yandex.ru
Умаров Бобурбек Носир угли
Бухарский государственный технический университет, д-р филос. техн. наук (PhD), доц,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: boburbekumarov1993@gmail.com

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, а также технологическая схема производства пластификатора и её описание.

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

Annotatsiya: Ushbu maqolada o'simlik moylaridan polimerlar uchun plastifikator sifatida foydalanish bo'yicha adabiyotlar sharhi keltirilgan. Mualliflar kastor yog'idan PVX kompozitlari uchun ekologik toza plastifikator ishlab chiqarish usulini taklif qilishadi, ushbu sohadagi tadqiqot natijalarini taqdim etishadi va ekologik toza plastifikator ishlab chiqarishning optimal usullarini, shuningdek, jarayon oqimi diagrammasini va plastifikator ishlab chiqarish jarayonining tavsifini taqdim etishadi.

Kalit so'zlar: polimerlar, polivinilxlorid, o'simlik moylari, sintez, plastifikator, tarkibi, polivinilxlorid, texnologiya, kastor yog'i, glitserin, ekologiya.

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 provide optimal methods for producing an environmentally friendly plasticizer, as well as a process flow diagram and description of the plasticizer production process.

ISSN 3030-3907

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

Введение.

В последние годы наблюдается быстрый рост использования растительных масел для получения широкого спектра полимеров, заменяющих полимеры на нефтяной основе для минимизации воздействия на окружающую среду. Несъедобное касторовое масло (КМ) можно получать из клещевины, которая легко растет даже в засушливых землях. КМ является перспективным источником для разработки ряда полимеров, таких как полиуретаны, сложные полиэфиры, полиамиды и эпоксиполимеры.

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 [1].

В другом исследовании освещаются химические процессы, необходимые для производства полиуретана (PU), эпоксидной смолы, полигидроксиалканоатов (PHAS), акриловых и алкидных смол -полимеров. Были обобщены инициатор реакции, катализатор, сшиватель и другие реагенты, используемые в процессе реакции для превращения в различные функциональные мономеры. В результате данная смола может рассматриваться как потенциальный отход, который может быть использован в качестве возобновляемого предшественника полимеров для замены тех, которые в настоящее время получают из нефтяных углеводородов [2].

Супергидрофобный пенополиуретан обладает большим потенциалом для использования в качестве адсорбента при ликвидации разливов нефти. В этом исследовании лигнин и касторовое масло использовались в качестве альтернативных ресурсов нефтяному сырью для производства разлагаемых пенополиуретанов для ликвидации разливов нефти [3].

ISSN 3030-3907

Целью другой научной работы было изучение влияния гидрофобных жидкостей на морфологию и свойства термоформованных пластиков на основе пластифицированной глицерином пшеничной клейковины (WG). Хотя общее количество касторового масла и глицерина оставалось постоянным и составляло 30 мас.%, касторовое масло в различных пропорциях по отношению к глицерину добавляли в WG путем смешивания при комнатной температуре, и полученные смеси подвергали термоформованию при 120 C для получения листовых образцов. Оценивались влагопоглощение, морфология, динамические механические свойства и свойства при растяжении (модуль Юнга, предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве) пластмасс. Результаты экспериментов показали, что физические свойства пластика WG были тесно связаны с соотношением глицерина и касторового масла. Увеличение содержания касторового масла заметно снижает поглощение влаги, что сопровождается значительным повышением прочности при растяжении и модуля Юнга. Эти наблюдения были дополнительно подтверждены в 24 мас.% пластифицированных глицерином пластиках WG, содержащих 6 мас.% силиконового масла или полидиметилсилоксановой (PDMS) жидкой резины [4].

Химическая промышленность нашей страны стремительно набирает рост, и производимая продукция тоже должна 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.

Для повышения экологичности полимерных материалов, авторами статьи предлагается использование растительных масел в качестве пластификатора к ПВХ композициям.

Растительные масла были тщательно исследованы, существует несколько способов использования растительных масел для производства возобновляемых полимеров для использования в технологических областях, таких как фотополимеризация и витримеры [5;100-343-с.].

Полиуретан на основе касторового масла был синтезирован путем взаимодействия касторового масла и диизоцианата изофорона, который является легковоспламеняющимся [6;13-14-с.].

Исходя из этого разработка новых пластификаторов, сочетающих в себе два основных свойства – экологичность и высокий пластифицирующий эффект является актуальной проблемой.

ISSN 3030-3907

Наряду с существующими пластификаторами и прочими добавками к ПВХ, который идёт на производство необходимого мед оборудования, детских игрушек, линолеума, и кожзамов, ведётся непрерывная работа учёных по синтезу всё более новых экологически чистых, а также не уступающих в экономическом аспекте пластификаторов для полимеров общего и специального назначения.

Авторами ведётся работа в этом направлении, предлагается использовать в качестве добавок растительные масла, которые смогли бы заменить такие пластификаторы как ДОФ, ДБФ и т.д.

Был синтезирован и охарактеризован состав фосфатного пластификатора (PGPP) на основе касторового масла, содержащий группы фосфафенантрена. Антипирен Был синтезирован и охарактеризован состав фосфатного пластификатора (PGPP) на основе касторового масла, содержащий группы фосфафенантрена. Были приготовлены смеси с разным содержанием PGPP. Огнестойкость ПВХ смесей исследовали с помощью LOI, TGA, TGA-FTIR, TGA-MS и конусного калориметра. Также был изучен механизм действия антипирена. Огнестойкие свойства PGPP обеспечивают новый способ эффективного использования растительного масла и получения современных огнестойких ПВХ материалов [7].

Разработка конкурентоспособных и экологичных добавок для использования в полукристаллических полимерах в настоящее время представляет растущий интерес в научной и инженерной областях. Однако возможность использования отработанных масел в качестве сырья для производства эффективных пластификаторов для этих полимеров ещё не изучена в достаточной мере. В этой работе изучали пластификацию полимолочной кислоты (PLA), которая необходима для повышения ее пластичности, с использованием различных по содержанию низкомолекулярных пластификаторов: одного, синтезированного из подсолнечного (Helianthus annuus) масла, используемого при жарке (USOP), и коммерческого трибутирина на биологической основе (TB), выбранного в качестве контрольного пластификатора. Результаты эксперимента выявили изменения в свойствах чистой матрицы PLA, которые были объяснены с учётом формы и химической структуры различных пластификаторов. Оба соединения значительно снизили температуру стеклования PLA, а также модуль упругости и прочность на разрыв, хотя и увеличили относительное удлинение при разрыве. При термической деградации наибольший пластифицирующий эффект был получен при добавлении 15 процентов по массе TB к биоразлагаемой матрице. Однако синтезированный пластификатор на биологической основе обладает желаемой низкой

ISSN 3030-3907

летучестью, поэтому его разложение происходит при более высоких температурах по сравнению с ТВ [8].

Были синтезированы эпоксидированное касторовое масло (ECO) и фосфатный эфир касторового масла (COPE). Структура двух функционализированных касторовых масел была охарактеризована с помощью ИК-Фурье-спектроскопии и 1H-ЯМР. Были изучены свойства смесей поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированных ECO и (COPE) в качестве вторичного пластификатора. Результаты показали, что термическая стабильность пластифицированных ПВХ-смесей улучшилась, значение LOI ПВХ-смесей в сочетании с COPE может достигать 27,8%, а огнезащитные свойства COPE обеспечиваются за счёт карбонизации полимера и формирования плотного и толстого огнезащитного покрытия, которое эффективно препятствует тепловому потоку и проникновению воздуха [9].

Целью ещё одного исследования было получение новых возобновляемых биопластификаторов из отработанного соевого масла (USCO). Сначала USCO было полностью преобразовано в свободные жирные кислоты (СЖК) с помощью липазы из Candida rugosa. Затем эти ЖК были ферментативно этерифицированы бензиловым спиртом в системах без растворителей. На этом этапе мы оценивали различные факторы, влияющие на реакцию, и достигли максимальной конверсии ЖК в 94 % за 40 минут с помощью липазы Eversa Transform 2.0, иммобилизованной на поли(стирол-дивинилбензольных) шариках. Этот биокатализатор сохранял полную активность в течение восьми последовательных циклов этерификации. На третьем этапе в химическую структуру синтезированных бензилэфиров были введены эпоксидные группы с помощью процесса эпоксидирования in situ. Затем была оценена эффективность этих бензилэфиров в качестве пластификаторов для гибких ПВХ-плёнок и проведено сравнение с пластификатором на нефтяной основе — диоктилфталатом (ДОФ). Введение эпоксидных групп значительно улучшило совместимость бензилэфиров с ПВХ, в результате чего плёнки приобрели более высокие свойства по сравнению с плёнками, пластифицированными ДОФ [10].

Методология исследования. Касторовое масло — растительное масло, получаемое из семян растения клещевина обыкновенная (лат. Ricinus communis), принадлежащего к семейству Молочайные (лат. Euphorbiaceae). Оно известно с древних времён и используется в медицине, косметологии, промышленности и даже в пищевой отрасли (в ограниченных количествах и в строго регламентированных формах). Масло клещевины– растительное масло, которое добывают путём отжима из семян клещевины, причём технология отжима может быть, как горячей, так и холодной. Чаще

ISSN 3030-3907

бесцветная, иногда имеет слабый жёлтый оттенок, густая и довольно вязкая жидкость.





А **Б**

Рис. 1-Клещевина(А) и её семена (Б)

Молекулярная формула: $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$. Прозрачная или слегка желтоватая жидкость (tзамерзания = −16 °C), густая и вязкая. Запах слабый, вкус своеобразный.

Масло очень легко растворимо в спирте 96 %, уксусной кислоте ледяной, эфире и хлороформе. Плотность. От 0,948 до 0,968 г/см^3 (при 20°C). Температура затвердевания: при охлаждении до – 16°C застывает в мазеобразную массу от беловатого до желтого цвета. 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)

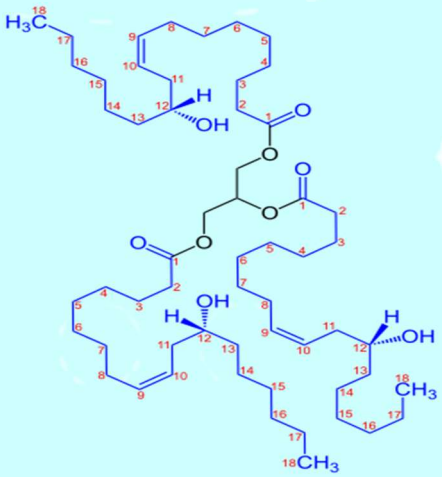




Рис. 2- Формула касторового масла и внешний вид

Как можно увидеть большую долю этого масла составляют глицериды вязкой рицинолевой кислоты ($C_{18}H_{34}O_3$), содержащей в огромной молекуле

ISSN 3030-3907

только одну ненасыщенную связь. Остальное приходится на глицериды линолевой и олеиновой кислот.

Таблица – 1.

Основные физико-химические показатели масла касторовго

Показатель	Значение
Цвет	прозрачный, слегка желтый
Запах	слабый, невыраженный
Структура	густая, вязкая жидкость
Влажность	0,25% (max)
Кислотное число	2 (max)
Свободные жирные кислоты	1% (max)
Гидроксильное число	154-168 мг KOH/г
Йодное число	82-90

Задачей гидрогенизации касторового масла, заключается в превращении жидкого масла в ненасыщенные жирные кислоты. Здесь происходит разрыв двойных и тройных связи между атомами углерода, когда они расщепляются и в присутствии катализаторов замещаются атомами водорода. Водород является необходимым для проведения процесса гидрирования. В данном случае водород как отдельное сырьё не используется, неустойчивое соединение пероксида водорода может послужить отличным источником водорода в данном процессе. Поскольку перекись проявляет кислотные свойства, соединение диссоциирует на ионы.

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

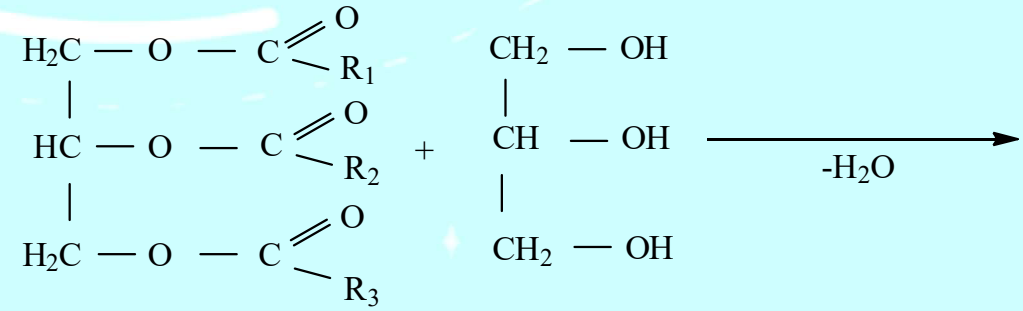
Обсуждение и результаты. Ниже приведена схема проведения процесса гидрирования масла клещевины перекисью водорода [14].

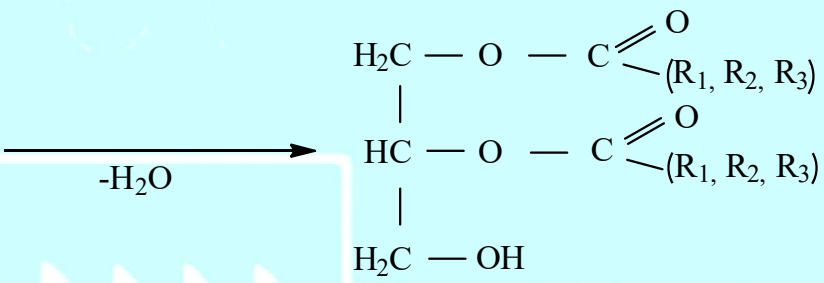
ISSN 3030-3907



Рис. 5. Технологическая схема получения пластификатора для мягких ПВХ композиций на основе растительного сырья.

Реакция протекает по следующему механизму переэтерефикации сложных эфиров, где в результате взаимодействия жирных кислот происходит обмен жирнокислотными группами:



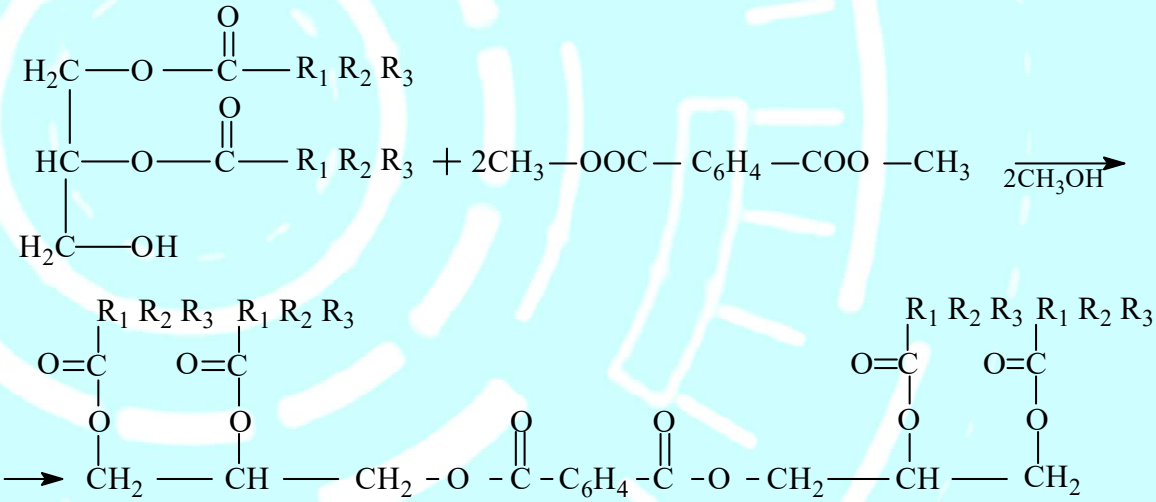


где R1 – рицинолевая кислота; R2 – линолевая кислота; R3 – олеиновая кислота

ISSN 3030-3907

Для второго и третьего опыта меняли мольное соотношение касторовго масла и глицерина, 1:2 и 1:3 соответственно, где выход готового продукта составил соответственно – 91 и 95%.

Полученный продукт подвергали реагированию диметилтерефталатом, в результате чего образуется сложный эфир терефталевой кислоты с диглицеридом касторового масла.



Пластификатор на основе растительного масла добавляли к ПВХ в различных соотношениях, при различной температуре.

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}C, 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

Выводы. 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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

2. Munirah Onn, Mohd Jumain Jalil, Noor Izyan Syazana Mohd Yusoff A comprehensive review on chemical route to convert waste cooking oils to renewable polymeric materials Industrial Crops & Products 211 (2024) 118194, https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118194
3. Superhydrophobic polyurethane foam based on castor oil and lignin with SiC nanoparticles for efficient and recyclable oil-water separation Wanrong Lv a,b , Jialong Wu b , Xiaozhen Ma b,c , Xiaobo Xu a,b , Xiaolin Wang b,c , Jin Zhu b,c , Ning Yan d,* Jing Chen b,c, Journal of Water Process Engineering 59 (2024) 104897
4. Сон Иху, Цян Чжэн, Повышенная прочность на разрыв пластифицированного глицерином глютенового биопластика, содержащего гидрофобные жидкости, Технология биоресурсов Том 99, выпуск 16, ноябрь 2008 г., страницы 7665-7671, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.075
5. С.А. Нагорнов, Д.С. Дворецкий, С.В. Романцова, В.П. Таров, Техника и технологии производства и переработки растительных масел: учебное пособие/–Тамбов:ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – 96 с., http://window.edu.ru/resource/159/73159/files/tarov.pdf
6. Приянк Качиа, Расмика Патель, Полиуретан на основе касторового масла/NiCo-OLDH нанокомпозиты с улучшенными огнезащитными свойствами, Materials Today: Proceedings, 57 (2022) 145-150, journal homepage: www.elsevier.com/locate/matpr
7. Пую Цзя, Годун Фэн, Цайин Бо, Лихун Ху, Сяохуэй Ян, Лицян Чжан, Мэн Чжан, Юнхун Чжоу Состав фосфафенантренового пластификатора на основе касторового масла для ПВХ: синтез, характеристика и свойства, Synthesis, characterization and property, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 60, 2018, Pages 192-205, https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X17306111
8. David A. D'Amico, Emanuel Hernández, Magdalena L. Iglesias Montes, Norma E. Marcovich, Liliana B. Manfredi, Viviana P. Cyras, Mirna A. Mosiewicki, Repurpose of used frying sunflower oil as an ecofriendly plasticizer for polylactic acid, Industrial Crops and Products, Volume 214, 2024, 118467https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926690240044 8
9. Pu-You Jia, Cai-Ying Bo, Li-Qiang Zhang, Li-Hong Hu, Synthesis of castor oil based plasticizers containing flame retarded group and their application in poly (vinyl chloride) as secondary plasticizer, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 28, 2015, Pages 217-224,https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X15000672

ISSN 3030-3907

10. Guilherme J. Sabi, Ana L.A. Simões, Luiz F. Gorup, Washington A. da Silva, Adriano A. Mendes, Production of benzyl-based esters from used soybean cooking oil as renewable plasticizers for flexible PVC films: Exploring new applications for lipases in emerging technologies, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 292, 2025, 139233 https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014181302410044X

11. Puyou Jia, Lihong Hu, Meng Zhang, Guodong Feng, Yonghong Zhou, Phosphorus containing castor oil based derivatives: Potential non-migratory flame retardant plasticizer, European Polymer Journal, Volume 87, 2017, Pages 209-220 https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001430571631268X

12. Нарзуллаева А.М., Умаров Б. Н. Гидрогенизация растительных масел с целью использования их в качестве пластификаторов к полимерам. Universum: технические науки. 2023(4-5 (109)):30-3. 2(119). URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16813

13. Нарзуллаева А.М., Бахтиярова Г. Возможность синтеза экологически чистого пластификатора для ПВХ композиций на основе растительного сырья, Химия и медицина: от теории к практике, 187-191. С.

14. 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

ISSN 3030-3907