УДК 675.92.02

ОБЗОР ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПВХ КОМПОЗИЦИИ С ПЛАСИФИКАТОРОМ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

А.М. Нарзуллайева
Бухоро муҳандислик-технология институти
narzullaeva.aziza@yandex.ru
(99891 412 64 96)
Б.Н. Умаров
Бухоро муҳандислик-технология институти
М.М. Садикова
Бухоро муҳандислик-технология институти
Кимёвий муҳандислик кафедраси ПҲД доцентлари

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 этой области, В том числе ИК спектры исследуемых веществ, оптимальные условия получения композиции.

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

Annotation: The 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 compositions from castor oil, present the results of research in this area, as well as a technological scheme for the production of plasticizer.

Key words: polymers, vegetable oils, synthesis, plasticizer, composition, polyvinyl chloride, castor oil, glycerin, ecology.

Annotatsiya: Maqolada o'simlik moylarini polimerlar uchun plastifikator sifatida ishlatish bo'yicha adabiyotlar ko'rib chiqiladi. Mualliflar kastor yog'idan PVX kompozitsiyalari uchun ekologik toza plastifikator olish usulini taklif qiladilar, ushbu sohadagi tadqiqotlar natijalarini, shuningdek moddlarning IK spektrlari, kompozotsiya olishning maqbul sharoitlari taqdim etadilar.

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

Введение.

В последние годы наблюдается быстрый рост использования растительных масел для получения широкого спектра полимеров, заменяющих полимеры

ISSN 3030-3907

на нефтяной основе для минимизatsii 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.

ЛИТЕРАТРНЫЙ ОБЗОР. 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 карбонизatsii полимера и формирования плотного и толстого огнезащитного покрытия, которое эффективно препятствует тепловому потоку и проникновению воздуха [1].

Целью этого 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 этерификatsii. 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 [2].

Разработка конкурентоспособных и экологичных добавок для использования в полукристаллических полимерах в настоящее время представляет растущий интерес в научной и инженерной областях. Однако

ISSN 3030-3907

возможность использования отработанных масел в качестве сырья для производства эффективных пластификаторов для этих полимеров ещё не изучена в достаточной мере. В этой работе изучали пластификatsiю 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 деградatsii наибольший пластифицирующий эффект был получен при добавлении 15 процентов по массе TB к биоразлагаемой матрице. Однако синтезированный пластификатор на биологической основе обладает желаемой низкой летучестью, поэтому его разложение происходит при более высоких температурах по сравнению с TB [3].

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 изученмеханизм действия антипирена. Огнестойкие свойства PGPP обеспечивают новый способ эффективного использования растительного масла и получения современных огнестойких ПВХ материалов [4].

Проблемы с устойчивыми ресурсами, окружающей средой и здоровьем, связанные с миграtsией, токсичностью и воспламеняемостью пластификаторов на нефтяной основе, таких как DOP, могут быть сведены к минимуму за счёт использования производных на основе касторового масла, содержащих фосфор, с нулевой миграtsией и огнезащитными группами. В настоящем исследовании мы разработали новый фосфорсодержащий производный касторового масла на основе пропаргилового эфира EAMR-DOPO, который был ковалентно связан с ПВХ-N C и имел более низкую *T*g, чем ПВХ. В ходе испытаний на миграtsионную стабильность не было

ISSN 3030-3907

обнаружено мигratsii. Этот метод позволил получить немигрирующий и огнестойкий пластификатор на основе растительного масла [5].

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ. 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.

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.

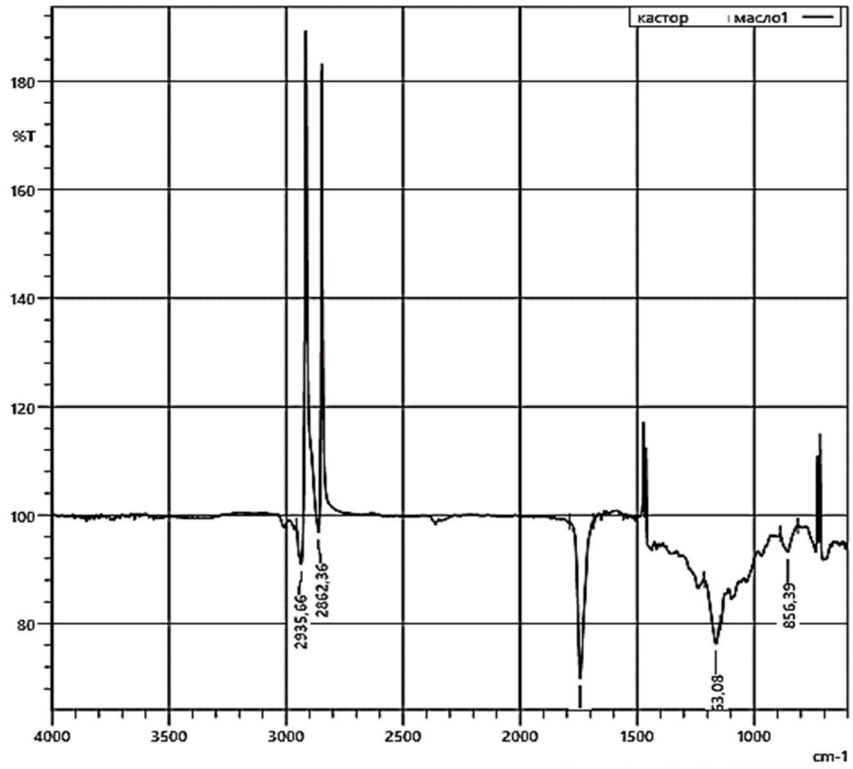


Рис. 1.ИК-спектроскопия масла клещевины

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.

ISSN 3030-3907

Задачей гидрогенизatsii 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.

Процесс гидрирования проводили в вертикальном автоклаве объёмом 200 мл., который был снабжён мешалкой. Загружали сырьё таким образом, чтобы мольное соотношение приходилось как 1:1. В автоклав подавали температуру 240-250°С. Масса катализатора, используемого в процессе не должна превышать 0,5-1,5 гр, на 1 гр сырья. В последствии непрореагировавший пероксид отделяли путём промывания и фильтратsii.

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 белее однородная масса и качественный выход продукта.

ISSN 3030-3907

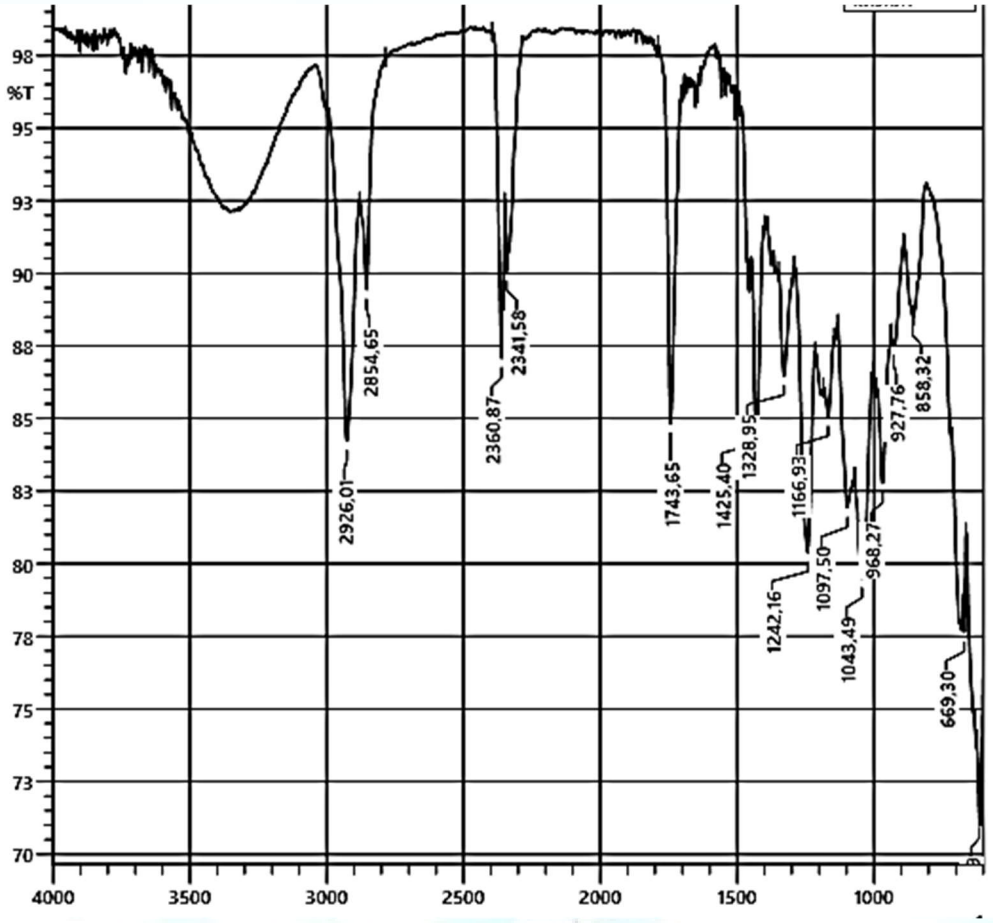


Рис. 2. ИК-спектроскопия образца композиционного ПВХ

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.

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.

Для получения пластификатора на основе касторового масла в колбу, снабженную мешалкой и охлаждающим агентом, добавляли касторовое

ISSN 3030-3907

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.

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.

ОБСУЖДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ. 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.

Замена пластификаторов для мягких композиций ПВХ на более экологичные, приобретает всё более высокую значимость с увеличивающимися требованиями к готовым продуктам из этого материала в настоящее время.

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	T, ^{0}C	Выход, %
1	1:0,5	6	170	82,3

ISSN 3030-3907

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		170	81,4
7	1:3		175	81,5
8	1:1,5	6	180	83,4
9	1:2		185	88,4
10	1:1		190	90,2

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

Благодаря замене пластификатора ПВХ диоктифталата на пластификатор на основе масла клещевины, получена возможность получения нетоксичной и экологически безопасной ПВХ композиции;

- выявлены оптимальные параметры проведения процесса синтеза пластификатора на основе масла клещевины;
- получены ИК- спектрограммы ПВХ композиции с применением синтезированного пластификатора;
- исследованы физико-химические свойства (получены диаграммы ДТА и ТГА, сделаны снимки на электронном микроскопе MIRA 2 LMU) ПВХ композиции с применением пластификатора на основе растительного масла, из которых следует, что композицию можно использовать для жёстких ПВХ изделий, а также в виду его экологической безопасности, для производства детских игрушек и мед оснащения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

1. 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

2. 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

ISSN 3030-3907

Biological Macromolecules, Volume 292, 2025, 139233 https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014181302410044X

3. 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/S0926690240044448

4. 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

5. 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

6. Нарзуллаева А.М., Умаров Б. Н. Гидрогенизatsiя 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

7. Нарзуллаева А. М., Умаров Б. Н. У., Вохидов Э. А. Перспективы и акутальность синтеза экологически чистого пластификатора// Scientific-technical journal (STJ FerPI, ФарПИ ИТЖ, НТЖ ФерПИ, 2024, Т.28, №5), С.219-224.

ISSN 3030-3907