

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ВЪГЛЕХИДРАТНИТЕ ЕСТЕРИ КАТО СЪ-ПЛАСТИФИКАТОРИ И БИОРАЗГРАДИМИ ДОБАВКИ В ПЛАСТМАСИ

Драгомир Василев¹, Надежда Петкова², Милка Атанасова³
Милена Колева¹, Пантелей Денев²

¹Технически университет – Габрово, катедра „Математика, информатика и природни науки“

²Университет по хранителни технологии, Пловдив, катедра „Органична и неорганична химия“

³Технически университет – Габрово, катедра „Материалознание и механика на материалите“

APPLICATION OF CARBOHYDRATE ESTERS AS CO-PLASTICIZERS AND BIODEGRADABLE ADDITIVES IN PLASTICS

Dragomir Vassilev¹, Nadezhda Petkova², Milka Atanasova³
Milena Koleva¹, Panteley Denev²

¹Technical University of Gabrovo, Department of Mathematics, Informatics and Natural Sciences

²University of Food Technologies, Plovdiv, Department of Organic and Inorganic Chemistry

³Technical University of Gabrovo, Department of Materials Science and Mechanics of Materials

Abstract

The aim of the present study is to investigate the application of a mixture of carbohydrate esters as co-plasticizers and biodegradable additives in polyvinyl chloride. Sucrose palmitate and inulin acetate were used in different proportions. The applicability of a mixture of carbohydrate esters as bio-plasticizers and bio-additives in polyvinyl chloride was studied. The influence of the ester on the glass transition temperature T_g of polyvinyl chloride at the selected ratios was determined by the method of differential-scanning calorimetry. It was found that with increasing its amount T_g of the polymer decreases, i.e. the flexibility of macromolecules increases which is a prerequisite for higher deformability. This supports the conclusion that the ester mixture has a plasticizing effect.

Keywords: co-plasticizers, plasticizing effect, biodegradable additives, glass transition temperature.

ВЪВЕДЕНИЕ

Въвеждането на сукропроизводни в полимерни молекули придава нови свойства, като увеличаване на полярността, хиралност и биоразградимост или биосъвместимост. Захароза-съдържащите полимери могат да бъдат различни видове, както полимерната верига да е изградена от захарозни остатъци, така и отделни захарозни остатъци да са включени в полимерната верига. Полимеризацията на захарозни производни (естери, етери, ацетали), може да се получи чрез полимеризация или съполимеризация. Моноаместени мономери водят до получаване на линейни полимери, докато полизаместени производни водят до омрежени. Захарозата при взаимодействие с диизоцианати, води до

получаване на полиуретани, които се използват като топлоизолационни пени, особено в автомобили. Някои полизахариди, например глюкани, фруктоглюкани или фруктани, могат да бъдат получени чрез термична или биокаталитична полимеризация. Полизахарозата (*Ficoll400s*) е водоразтворим съполимер, получен от захароза и епихлорхидрин. Той се използва като биосъвместима добавка в биотехнологиите и като хранителна добавка [1].

Изследван ефекта на захароза и смес от GLY/сорбитол, освен GLY, карбамид и сорбитол като пластификатори на нишестени филми [2]. Подобно проучване изследва ефекта на захарозата и инвертна захар върху механичните свойства, хидрофилност и

водна активност на филми от нишесте [3]. Изследвани са механичните свойства на захароза, олеинова киселина, сорбитол и манитол като пластификатори за желатинови филми [4].

Yi и съавтори изследват три глюкозни естера като „зелени“ пластификатори за PVC, като са сравнени с α -D(+)-пентаацетилглюкоза (GPA), D-(+)-сукрооктаацетат (SOA). Направеният анализ чрез изследване на термични (температура на встъкляване) и механични характеристики на PVC филми с различно съдържание на глюкозни естери показва добра смесимост с полимера. Всички PVC филми, съдържащи 40 тегловни % глюкозни естери, показват добри стойности на показателите относително удължение при скъсване и модул на еластичност [5].

В предишни изследвания на авторския екип е проучен ефектът на сукропалмитат и инулин ацетат в различни съотношения, като пластификатор в поливинилхлорид, като самостоятелни добавки [6-7]. Целта на настоящото изследване е да се проучи приложението на смес от въглехидратните естери като съ-пластификатори и био-разградими добавки в поливинилхлорид. Използвани са сукропалмитат и инулин ацетат в различни съотношения.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Експериментална част

За експерименталното изследване на пластифициращия ефект на сукроестерите, са използвани полимерни филми с различно съдържание на естер. Като полимер е използван търговски поливинилхлорид, без оцветители, стабилизатори и пълнители. Естерите са добавени в съотношения съгласно табл. 1. В резултата на данните от предходните проучвания е избрано съотношение на пластификатор:полимер 15%:85%

Таблица 1. Съотношения на сукропалмитат и инулин ацетат в образците от PVC

Проба	Съдържание на сукропалмитат, %	Съдържание на инулин ацетат, %
1	2	13
2	3	12
3	5	10
4	7	8
5	10	5
6	12	3
7	13	2

PVC-филмите са приготвени чрез отливане от разтвор в тетраhydroфуран.

На аналитична везна се претегля необходимото количество поливинилхлорид и се поставя в бехерова чаша от 150 cm³. Към него се добавят 100 cm³ тетраhydroфуран. Сместа се загрява на водна баня при 40°C до пълното разтваряне на поливинилхлорида, след което се добавя претегленото количество естер. Полученият разтвор се разбърква с магнитна бъркалка в продължение на 2 h до пълно хомогенизиране. Разтворът се излива в петри и се оставя да престои до изпаряване на разтворителя. Филмът се суши при стайна температура във вакуум сушилня.

Изследване на свойствата на получените полимерни образци

Диференциална сканираща калориметрия

Термичните свойства на получените филми са изследвани чрез диференциална сканираща калориметрия (ДСК). Измерванията са проведени на сканиращ калориметър DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH Gerätebau GmbH) в среда на аргон, със скорост на топлинния поток 20 cm³/min при следните температурни режими:

- Загряване от 20°C до 200°C със скорост 10 K/min (първо сканиране);
- Изотермичен режим при 200°C в продължение на 3 min;
- Охлаждане в течен азот от 200°C до -50°C, със скорост на охлаждане 10 K/min;
- Изотермичен режим при -50°C в продължение на 5 min;
- Загряване от -50°C до 200°C със скорост 10 K/min (второ сканиране);

Теглото на еднократната проба от всеки образец е 2,5-4,2 g.

Температурата на встъкляване T_g е определена при второто сканиране като инфлексната точка на термограмата. Обработката е извършена със специализиран софтуер PROTEUS за DSC 204 F1.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Пластифицирането на полимерите се основава на увеличаване на гъвкавостта на макромолекулите и надмолекулните структури, под действие на пластификатора, което зависи от неговата съвместимост с полимера. Параметърът, свързан с промяната на

гъвкавостта на структурните елементи, който може да се използва за оценка на съвместимостта и пластифициращият ефект е температурата на встъкляване.

Топлинните свойства на PVC филмите, съдържащи различно количество сукропалмитат като пластификатор са изследвани чрез диференциално-сканираща калориметрия (ДСК), за да се определи температурата на встъкляване T_g .

Температурата на встъкляване е определена при второто сканиране като инфлексната точка на термограмата. Обработката е извършена със специализиран софтуер PROTEUS за DSC 204 F1.

Резултатите от ДСК анализа на изследваните образци са представени в Таблица 2.

Таблица 2. Данни за температурата на встъкляване T_g в зависимост от съдържанието на естерите в пробата

Проба №	Сукропалмитат, %	Инулин ацетат, %	Темп. на встъкляване (T_g), °C
0	0	0	80,5
1	2	13	59,3
2	3	12	60,9
3	5	10	62,8
4	7	8	65,7
5	10	5	70,5
6	12	3	74,5
7	13	2	75,3

Получените резултати от термограмите показват наличие на само една инфлексна точка (една температура на встъкляване) в термограмите на изследваните филми, което показва добра смесимост между естерите и PVC. Температурите на встъкляване на изследваните образци в зависимост от съдържанието на естерите са представени в таблица 2. Има значително намаление на T_g с увеличаване на съдържанието на естери, което е потвърждение на пластифициращия му ефект върху PVC. При повишаване на съдържанието на естерите се наблюдава рязко намаляване на температурата на встъкляване.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвана е приложимостта на смес от въглехидратни естери като био-пластифика-

тори и био-адитиви в поливинилхлорид. По метода на диференциално-сканиращата калориметрия е определено влиянието на естера върху температурата на встъкляване T_g на поливинилхлорид при избраните съотношения. Установено е, че с увеличаване количеството му T_g на полимера се понижава, т.е. гъвкавостта на макромолекулите нараства, което е предпоставка за по-висока деформируемост. Това е в подкрепа на извода, че сместа от естери проявява пластифициращ ефект.

Получените на този етап на изследването резултати позволяват да се заключи, че смес от естерите сукропалмитат и инулин ацетат е приложима в качеството си на био-пластификатор за поливинилхлорид в съотношение 3-7% сукропалмитат и 8-12% инулин ацетат в сместа.

Настоящото изследване е финансирано от Фонд „Научни изследвания“ на Технически университет Габрово, Договор 2106С/2021.

REFERENCE

- [1] Godshall, M. A. Future directions for the sugar industry, *Int. Sugar J.*, 103 (2001) 378–384.
- [2] Galdeano MC, Grossmann MVE, Mali S, Bello-Perez LA, Garcna MA, Zamudio-Flores PB. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Mater Sci Eng C* 2009, 29 (2), 492-8..
- [3] Veiga-Santos P, Oliveira LM, Cereda MP, Scamparini ARP. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. *Food Chem* 2007, 103(2):255–62.
- [4] Yang X Cao N, Fu Y. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocol* 2009;23(3):729–35.
- [5] Yin, B., N. Aminlashgari, Xi Yang, M. Hakkarainen, Glucose esters as biobased PVC plasticizers, *European Polymer Journal* 58 (2014) 34–40.
- [6] Vassilev, D., Petkova N., Koleva M., Denev P. Ultrasound-Assisted Synthesis of Sucrose and Fructooligosaccharides Esters as Bio-Plasticizers. *J. Renew. Mater.* 2016, 4, 24-30. doi: 10.7569/JRM.2015.634125
- [7] Vassilev, D., Petkova, N., Koleva M., Denev P. Microwave synthesis of inulin acetate as potential bio-based additive for poly(vinyl chloride). *J. Renew. Mater.*, 2018, 6, 707-714, doi: 10.32604/JRM.2018.00015