

*Polymeric plasticizers with surface-active properties as components of biodegradable polymeric materials*

## Plastyfikatory polimerowe o właściwościach powierzchniowo czynnych jako składniki biodegradowalnych materiałów polimerowych

DOI: 10.15199/62.2023.1.11

*A review, with 24 refs., of new polyetheresters used as plasticizers for biodegradable polymeric materials. The plasticizers were made of biocarboxylic acids and polyoxyalkylenated alcs. and showed surface-active properties.*

**Keywords:** biodegradable polymeric materials, polymeric plasticizers, surface-active properties

Prezentowano nową grupę polieteroestrów jako surfaktantów polimerycznych opartych na kombinacji biokwasów karboksylowych oraz polioksyalkilenowanych alkoholi. Rozpowszechnienie występowania związków powierzchniowo czynnych w produktach codziennego użytku związane jest z ich charakterystyczną budową chemiczną i związanymi z tym różnorodnymi właściwościami. Składają się z części o charakterze polarnym (hydrofilowym), zwanej „głową”, oraz niepolarnego (hydrofobowego) „ogona”. Taka budowa wiąże się z różnym powinowactwem do rozpuszczalników. Jeden koniec ma powinowactwo do wody (rozpuszczalniki polarne), natomiast drugi do oleju (rozpuszczalniki niepolarne). Na podstawie zdolności części polarnej ich cząsteczek do dysocjacji w wodzie dokonywana jest najczęstsza klasyfikacja środków powierzchniowo czynnych na dwie grupy. Są to związki jonowe i związki niejonowe. Do pierwszej grupy należą związki kationowe,

Ze względu na narastający problem z zagospodarowaniem odpadów pochodzących z tworzyw sztucznych prowadzone są badania w celu opracowania nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych, potocznie określanych jako biotworzywa. Przedstawiono zalety i wady biotworzyw oraz potrzebę opracowania nowych związków polimerowych jako ekologicznej alternatywy dla tradycyjnych plastyfikatorów oraz środków powierzchniowo czynnych będących składnikami biotworzyw.

**Słowa kluczowe:** biodegradowalne materiały polimerowe, plastyfikatory polimerowe, właściwości powierzchniowo czynne

anionowe oraz amfoteryczne<sup>1</sup>). Do grupy niejonowych surfaktantów należą związki, w których grupy hydrofilowe nie tworzą soli.

### Ekologiczna alternatywa dla tradycyjnych rozwiązań

W ostatnich latach w przemyśle chemicznym zauważalna jest ogólna tendencja do porzucania substancji uważanych za szkodliwe lub podejrzewanych o negatywny wpływ na środowisko lub zdrowie ludzi i zastępowania ich substancjami bardziej przyjaznymi dla środowiska. Rosnąca liczba przepisów i zaostreżeń w przemyśle chemicznym, a także zapotrzebowanie rynku na surowce mające łagodniejszy wpływ na środowisko naturalne wymuszają zmiany m.in. w branży środków powierzchniowo czynnych. Przykładem mogą być etoksylaty nonylofenolu (NPE), niejonowe środki powierzchniowo czynne, które są dostępne na rynku od ponad 50 lat. Z powodu wysokiej toksyczności NPE i produktów ich rozpadu dla organizmów wodnych od 2005 r. stosowanie etoksylatów nonylofenolu jest znacząco ograniczone w UE<sup>2</sup>). Od czasu ograniczenia stosowania NPE rynek wykazuje zwiększone zapotrzebowanie na surfaktanty o zmniejszonej toksyczności i o zbliżonej efektywności. Wzrastający popyt na zrównoważone surowce pochodzące z nietoksycznych surowców pochodzenia naturalnego wiąże się także ze wzrastającym zapotrzebowaniem na ekologiczne technologie wytwarzania. W związku z tym bardzo



Mgr Paulina SZCZEPANIAK (ORCID: 0000-0003-4102-6007) w roku 2012 uzyskała stopień magistra na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. W latach 2017–2020 była kierownikiem projektu CITREX współfinansowanego ze środków NCBiR realizowanego w grupie PCC przez PCC MCAA Sp. z o.o. oraz PCC Eol SA. Od 2020 r. pracuje na stanowisku kierownika projektu w Dziale Nowych Technologii PCC Rokita SA. Specjalność – chemia biologiczna.

\* Adres do korespondencji:

Dział Badań i Rozwoju, PCC MCAA Sp. z o.o., ul. Sienkiewicza 4, 56-120 Brzeg Dolny, tel.: (71) 794-36-11, fax: (71) 794-35-7, e-mail: sekretariat\_mcaa@pcc.eu

ważnym zadaniem jest otrzymywanie i badanie nowych związków powierzchniowo czynnych, które będą odpowiadały obecnym potrzebom rynku.

Podobnie jak w przypadku środków powierzchniowo czynnych trend zastępowania tradycyjnych produktów ekologicznymi alternatywami jest obserwowany w przemyśle tworzyw sztucznych. Tworzywa te stanowią nieodłączny element otaczającego świata. Ze względu na swoje właściwości, przede wszystkim relatywnie mały koszt wytworzenia oraz łatwość przetwarzania, znajdują one praktycznie zastosowanie we wszystkich obszarach życia codziennego i techniki, m.in. w artykułach gospodarstwa domowego, spożywczych, sprzęcie sportowym, produktach biurowych, elektronice lub jako główne składniki opakowań. Bez nowoczesnych tworzyw sztucznych nie byłby również możliwy tak intensywny rozwój w medycynie, w *automotive* oraz w przemyśle lotniczym i kosmicznym, gdzie tworzywa sztuczne stanowią często alternatywę dla tradycyjnych rozwiązań konstrukcyjnych.

Z jednej strony powszechność stosowania tworzyw sztucznych wraz z ich niską ceną, a z drugiej fakt, że znakomita większość tworzyw nie podlega recyklingowi rodzi poważny problem, jakim jest sposób zagospodarowania odpadów.

## Odpady tworzyw sztucznych

Badania wskazują, że 75% tworzyw sztucznych, które zostały wprowadzone na rynek od chwili rozpoczęcia ich produkcji stało się już odpadem. To 6,3 mld t, z których mniej niż 10% zostało poddanych recyklingowi, a 12% odzyskowi energetycznemu. Reszta jest gromadzona na legalnych i nielegalnych składowiskach, negatywnie wpływając na środowisko naturalne, a także niszcząc morza i oceany.

Obecnie największym problemem są odpady komunalne, a w tym opakowania jednorazowe. Stanowią one wprawdzie tylko ok. 8% masy wszystkich śmieci, ale ze względu na małą gęstość zajmują znaczną objętość, stanowiąc niemal 30% objętości wszystkich odpadów. Największym odbiorcą opakowań jest przemysł spożywczy, który zużywa ok. 60% wszystkich opakowań<sup>3)</sup>.

## Biotworzywa jako ekologiczna alternatywa

Ze względu na narastający problem z zagospodarowaniem odpadów z tworzyw sztucznych prowadzone są badania w celu opracowania nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych, potocznie określanymi jako biotworzywa. Mimo rosnącej popularności ekologicznych alternatyw dla tradycyjnych rozwiązań, produkcja tworzyw opartych na ropopochodnych jest znacząco większa, w ujęciu globalnym stanowi 360 mln t/r w porównaniu z „zielonymi” zamiennikami wytwarzanymi w ilości ok. 2,5 mln t/r<sup>4,5)</sup>. Rozwój branży biotworzyw jest uwarunkowany udoskonalaniem

ich właściwości w docelowych aplikacjach, rynkową dostępnością oraz obniżeniem ceny. Pod względem właściwości powinny one dorównywać tworzywom otrzymanym metodami konwencjonalnymi.

Biotworzywa można podzielić na cztery grupy w zależności od źródła pochodzenia oraz zdolności do biodegradacji<sup>5)</sup>. To tworzywa (i) niebiodegradowalne otrzymywane z surowców kopalnych, (ii) niebiodegradowalne otrzymywane z surowców odnawialnych, (iii) biodegradowalne otrzymywane z surowców kopalnych oraz (iv) biodegradowalne otrzymywane z surowców odnawialnych. Najbardziej atrakcyjne z punktu widzenia ograniczania oddziaływania na środowisko są biodegradowalne tworzywa otrzymywane z surowców odnawialnych o zerowym śladzie węglowym. Wśród biomateriałów polimerowych dominującą rolę odgrywa polilaktyd PLA, który ilościowo stanowi ok. 40% wszystkich polimerów biodegradowalnych<sup>4)</sup>. Polilaktyd to polimer o właściwościach zbliżonych do polistyrenu, gdyż jest sztywny i kruchy. Charakteryzuje się on temperaturą zeszklenia ok. 57°C i temperaturą topnienia w zakresie 180–200°C. Wykazuje także dobre właściwości wytrzymałościowe (moduł wytrzymałości 60 MPa)<sup>6)</sup>. Dostępne na polskim rynku biotworzywa to: folie celulozowe Natureflex (producent Futamura), polilaktyd (NatureWorks LLC) i jego mieszanki Ecovio (BASF), kompozycje polimerowo-skrobiowe Mater-Bi (Novamont) oraz bio HD-PE i bio LD-PE (Braskem)<sup>5)</sup>.

Grupa biotworzyw opartych na polimerach biodegradowalnych znalazła zastosowanie w dwóch obszarach. Pierwszy z nich to wysokospecjalistyczny obszar medycyny i inżynierii tkankowej, gdzie wykorzystywane są one do produkcji: bioresorbowalnych nici chirurgicznych, implantów oraz kapsulek do kontrolowanego dozowania leków, co stanowi mniej niż 5% ich praktycznego zużycia. Drugi obszar związany jest z masową produkcją opakowań, folii do pakowania produktów spożywczych, tacek, butelek i sztućców. Stanowi to ok. 43% rynku toreb na odpady (ok. 17% rynku), folii ogrodniczych (udział w rynku 9%), materiałów do powlekania papieru oraz do drukowania (7%)<sup>5)</sup>. Zastąpienie opakowań produkowanych z konwencjonalnych tworzyw sztucznych przez biodegradowalne zamienniki wpisuje się w trend gospodarki zrównoważonego rozwoju i redukcji odpadów.

## Ograniczenia biotworzyw

Pomimo wielu zalet, biodegradowalne materiały polimerowe mają też wady, które limitują ich powszechne stosowanie i ustępują konwencjonalnym tworzywom również pod względem właściwości mechanicznych, gdyż albo są zbyt kruche lub sztywne, albo mają za małą wytrzymałość na rozciąganie.

Z uwagi na częste wykorzystywanie tych materiałów do wytwarzania opakowań produktów spożywczych wymaga się od nich zapewnienia odpowiednich właściwości

barierowych i ograniczenia przenikalności tlenu, ditlenku węgla i pary wodnej, które mogą niekorzystnie wpływać na zapakowany produkt. Ponadto z uwagi na wrażliwość polimerów biodegradowalnych na ciepło, wilgoć i naprężenia ścinające są one bardziej wymagające w procesie przetwórczym niż ich niebiodegradowalne odpowiedniki. Z tych względów biotworzywa mogą ulegać częściowej degradacji już na etapie procesu przetwórczego.

W celu poprawy właściwości zarówno tworzyw sztucznych syntetycznych, jak i biotworzyw podczas procesu przetwórczego do tworzywa dodawane jest wiele dodatków, w tym plastyfikatory. Wśród najbardziej rozpowszechnionych plastyfikatorów są plastyfikatory monomeryczne ftalanowe stosowane do PVC. Spośród plastyfikatorów ftalanowych ftalan izooktylu jest najbardziej popularnym plastyfikatorem PVC i jest stosowany na szeroką skalę. Na rynku tworzyw sztucznych cieszy się on słabnącą reputacją ze względu na doniesienia o jego szkodliwym działaniu, udowodnionych tendencjach do bioakumulacji<sup>7)</sup>, a co za tym idzie braku biodegradowalności i czysto syntetycznym pochodzeniu, dlatego zostaje stopniowo wycofywany przede wszystkim z tych aplikacji tworzyw, które mają bezpośredni kontakt z żywnością lub są używane do produkcji zabawek i sprzętu medycznego. Po 2000 r. rynek poszukiwał alternatyw dla tej substancji. W kolejnych latach producenci plastyfikatorów tworzyw sztucznych rozpoczęli propagowanie alternatyw dla ftalanu 2-etyloheksanolu, głównie estrów monomerycznych (tabela 1) stosowanych w pierwszej kolejności do PVC. To acetylocytrynian tributylu, adypinian dietyloheksylu i tereftalan dietyloheksylu<sup>8)</sup> oraz nowej generacji plastyfikatory polimeryczne<sup>9)</sup>, wykazujące potencjalnie ulepszoną kompatybilność z biotworzywami.

Table 1. Examples of monomeric, non-phthalate plasticizers used in environmentally friendly plastics<sup>10)</sup>

Tabela 1. Przykłady monomerycznych, nieftalanowych plastyfikatorów stosowanych w tworzywach przyjaznych środowisku<sup>10)</sup>

| Grupa estrów | Przykładowy plastyfikator   | Przykładowe zastosowanie  |
|--------------|---|---|
| Benzoesany   | DGD, dibenzoesan glikolu dipropylenowego                                  | uszczelnienia   |
| Cytryniany   | ACTB, cytrynian acetylotributylu, cytrynian tributylu, cytrynian trietylu | produkcja zabawek, smoczków, urządzeń medycznych i folii opakowaniowej                              |
| Adypiniany   | DOA, adypinian diizooktylu  | opakowania foliowe do zamrażania żywności, kable i przewody elektryczne                             |
| Tereftalany  | DEHT, tereftalan di(2-etyloheksylu)<br>DOTP, tereftalan dioktylu          | medycyna (np. worki do krwi.), zabawki, dopuszczone do kontaktu z żywnością, np. zamknięcia napojów |
| Trimelitan   | TOTM, trimelitan tri(2-etyloheksylu)                                      | deski rozdzielcze samochodów, izolacja elektryczna  |

## Nowa grupa surfaktantów polimerowych

Opracowanie produktów odpowiadających wymaganiom rynkowym i jednocześnie stanowiących innowację produktową stanowi duże i złożone wyzwanie badawcze. Zarówno ścieżka syntezy produktów, jak i ich aplikacja wymagają dokładnego rozpoznania w wielu obszarach, m.in. dotyczących możliwych technologii wytwarzania, metod analizy, możliwych aplikacji oraz informacji na temat konsumentów i konkurentów na rynku docelowym. Stąd też podczas realizacji projektu Citrex „Nowa generacja nisko i średnio cząsteczkowych polimerowych surfaktantów opartych na biokwasach karboksylowych, jako składniki kompozycji kosmetycznych oraz opakowań specjalistycznych” skupiono się przede wszystkim na opracowaniu innowacyjnej technologii wytwarzania, dedykowanych metod analitycznych oraz wytworzeniu *know-how* z obszaru właściwości i aplikacji tych surfaktantów polimerowych.

Nowa, opracowana w ramach projektu Citrex generacja mało- i średnicząsteczkowych produktów polimerowych o strukturze polieteroestrów, które są aktywne powierzchniowo jest potencjalnie bardziej ekologiczną alternatywą dla tradycyjnych plastyfikatorów oraz środków powierzchniowo czynnych. Gama nowych polimerowych środków powierzchniowo czynnych obejmuje estry kwasu cytrynowego oraz kwasu bursztynowego z alkoholem laurylowym oraz z wbudowanymi alkoholami polieterowymi o różnych długościach łańcucha. Możliwość zastosowania tak szerokiej gamy surowców sprawia, że otrzymane produkty będą dostępne w szerokim zakresie mas cząsteczkowych (1000–3000 Da) o kontrolowanej dystrybucji cząsteczkowej. W myśl zasady, że powinowactwo biotworzyw powinno być większe do biokompatybilnych surowców zaprojektowano struktury surfaktantów polimerowych<sup>11, 12)</sup>.

Nowe niejonowe produkty polimerowe dzięki użyciu odnawialnych surowców, takich jak kwas bursztynowy<sup>13)</sup> i cytrynowy<sup>14)</sup>, są uznane za mniej toksyczne i mogą

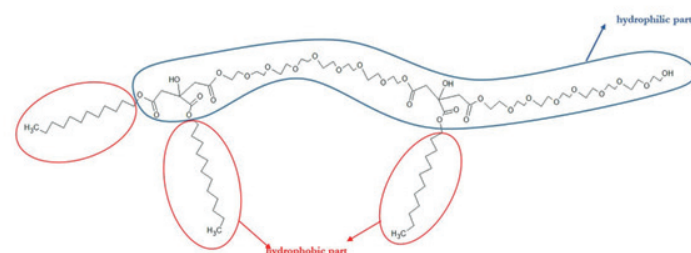
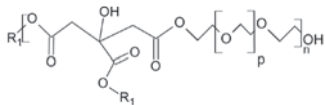
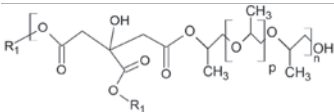
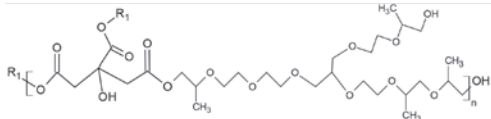
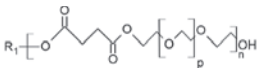
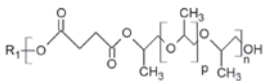



Figure. An exemplary structure of a polymer surfactant based on citric acid, polyoxyethylene glycol and lauryl alcohol with marked fragments of the structure with hydrophilic (blue) and hydrophobic (red) properties

Rysunek. Przykładowa struktura surfaktantu polimerowego na bazie kwasu cytrynowego, polioksyetylenoglikolu i alkoholu laurylowego wraz z zaznaczonymi fragmentami struktury o właściwościach hydrofilowych (na niebiesko) i hydrofobowych (na czerwono)

Table 2. General structural formulas of designed polymer surfactant molecules based on citric and succinic acids as well as monohydroxy and polyol alcohols

Tabela 2. Ogólne wzory strukturalne zaprojektowanych cząsteczek surfaktantów polimerowych opartych na kwasie cytrynowym i bursztynowym oraz alkoholach monohydroksylowych i polioliowych

|  |
|--|
| Polieteroester na bazie kwasu cytrynowego i polioksyetylenoglikolu i alkoholu monohydroksylowego                             |
|   |
| $R_1$ – alkohol monohydroksylowy $C_4$ - $C_{20}$ , $n \in 1,2,3, \dots n$ , $p \in 1,2,3 \dots n$                           |
| Polieteroester na bazie kwasu cytrynowego i polioksypropylenodiolu i alkoholu monohydroksylowego                             |
|   |
| $R_1$ – alkohol monohydroksylowy $C_4$ - $C_{20}$ , $n \in 1,2,3, \dots n$ , $p \in 1,2,3 \dots n$                           |
| Polieteroester na bazie kwasu cytrynowego i polioksyalkilenetriolu na bazie gliceryny typ G441 i alkoholu monohydroksylowego |
|    |
| $R_1$ – alkohol monohydroksylowy $C_4$ - $C_{20}$ , $n \in 1,2,3, \dots n$   |
| Polieteroester na bazie kwasu bursztynowego i polioksyetylenoglikolu i alkoholu monohydroksylowego                           |
|   |
| $R_1$ – alkohol monohydroksylowy $C_4$ - $C_{20}$ , $n \in 1,2,3, \dots n$ , $p \in 1,2,3 \dots n$                           |
| Polieteroester na bazie kwasu bursztynowego i polioksypropylenodiolu i alkoholu monohydroksylowego                           |
|   |
| $R_1$ – alkohol monohydroksylowy $C_4$ - $C_{20}$ , $n \in 1,2,3, \dots n$ , $p \in 1,2,3 \dots n$                           |
| Polieteroester na bazie kwasu bursztynowego i polioksyalkilenetriolu G441 i alkoholu monohydroksylowego                      |
|   |
| $R_1$ – alkohol monohydroksylowy $C_4$ - $C_{20}$ , $n \in 1,2,3, \dots n$   |

szybciej degradować się w środowisku, spełniając tym samym obecne wymogi (tabela 2, rysunek). Zastosowanie biodegradowalnych kwasów, które jak dotąd stosowane były tylko i wyłącznie do syntezy i produkcji prostych estrów o właściwościach plastyfikujących stanowi nowość w obecnych metodach syntezy. Ponadto surowcem w tej syntezie był alkohol laurylowy (1-dodekanol), który jest podstawowym alkoholem tłuszczowym, służącym do otrzymywania tradycyjnych surfaktantów. Związki te wyróżnia również możliwość projektowania ich struktury, a przez to właściwości poprzez kontrolę liczby jednostek hydrofobowych lub hydrofilowych w łańcuchu cząsteczki wyrażoną opisanym równaniem (1) współczynnikiem *HLB*, będący proporcją między wyrażonymi w procentach masowych zawartościami tych dwóch grup w cząsteczce surfaktantu polimerowego. Warunkuje on właściwości, których można oczekiwać od tego produktu, dzięki czemu jest narzędziem pomocnym przy projektowaniu teoretycznych właściwości środków powierzchniowo czynnych<sup>15, 16</sup>.

$$HLB = 20 \frac{Mh}{M} \quad (1)$$

We wzorze tym *Mh* oznacza masę cząsteczkową grup hydrofilowych, a *M* masę cząsteczkową analizowanego związku. Indeks *HLB* przyjmuje wartości w zakresie 0–20. Zależność między nim a właściwościami oraz zastosowaniami surfaktantów przedstawiono w tabeli 3.

Wraz ze wzrostem udziału części hydrofilowej w cząsteczce surfaktantu polimerowego zwiększa się jego hydrofilowość (rośnie indeks *HLB*), a wraz ze spadkiem udziału części hydrofilowej w cząsteczce surfaktantu zwiększają się jego właściwości hydrofobowe (maleje indeks *HLB*), co oznacza zmianę zastosowań produktów końcowych. Teoria leżąca u podstaw projektowania struktur cząsteczkowych z wykorzystaniem wielkości *HLB* polega na tym, że surfaktant polimerowy o niskiej wartości *HLB* jest zwykle rozpuszczalny w oleju i hydrofobowych mieszaninach, podczas gdy związki o wysokich wartościach *HLB* są zwykle rozpuszczalne w wodzie i lepiej oddziałują z polarnymi fragmentami cząsteczek w mieszaninie, np. z polimerowymi łańcuchami biotworzyw.

Table 3. The relationship between the HLB value and the end use of the surfactant

Tabela 3. Zależność między wartością *HLB* a końcowym zastosowaniem związku powierzchniowo czynnego

| Zastosowanie związku powierzchniowo czynnego | Wartość <i>HLB</i> |
|--|--------------------|
| Środki przeciwpieniące                       | 1–3                |
| Emulgatory typu W/O                          | 3–6                |
| Środki zwilżające                            | 7–9                |
| Emulgatory typu O/W                          | 8–13               |
| Środki myjące i piorące                      | 13–15              |
| Solubilizatory                               | 15–18              |

Dzięki unikatowej strukturze polieteroestrów opartej na surowcach pochodzenia naturalnego, bezpiecznych, określanych jako GRAS (*generally recognized as a saved*) oraz możliwości modelowania ich właściwości chemicznych było możliwe opracowanie innowacyjnej grupy produkcyjnej, jakimi są biodegradowalne dodatki plastyfikujące<sup>17-19</sup>), kompatybilizatory do biopolimerów PLA-PG oraz składniki opakowań specjalistycznych (folie, laminaty)<sup>20</sup>). Konsekwencją takiej budowy cząsteczkowej jest obserwowalna różnica w ruchliwości cząsteczkowej pomiędzy poszczególnymi segmentami. Ma ona bezpośrednie przełożenie na właściwości tworzywa sztucznego, do którego dodawane są polimerowe surfaktanty. Co istotne, obecnie nie ma jednego, uniwersalnego zamiennika dla plastyfikatorów ftalanowych. Dla różnych zastosowań stosuje się różne produkty chemiczne. Stąd bardzo istotne jest sterowanie strukturą cząsteczek w odniesieniu do właściwości finalnej matrycy polimerowej.

## Plastyfikatory polimerowe do biotworzyw

Plastyfikatory polimerowe są wytwarzane w szerokim zakresie masy cząsteczkowej i lepkości, co zapewnia różnorodne zastosowania, trwałość w polimerze oraz łatwość przetwarzania. Generalnie kluczowe kryteria, jakie muszą spełniać dodatki plastyfikujące do polimerów biodegradowalnych<sup>21-23</sup>) to brak migracji plastyfikatora z biotworzywa pod wpływem wysokiej temperatury oraz czasu przechowywania. Zjawisko migracji potocznie można określić jako „wyciekanie” plastyfikatora z tworzywa sztucznego. W przypadku wyrobu gotowego może to powodować utratę właściwości materiału oraz pogorszenie jego estetyki, co jest obserwowane jako odbarwienie produktu lub zniekształcenie jego formy. W praktyce migrację można ograniczyć przez dopasowanie odpowiedniej masy cząsteczkowej plastyfikatora oraz modyfikację jego struktury chemicznej w kierunku bardziej rozgałęzionej niż liniowej<sup>24</sup>). Rozgałęziona cząsteczka utrudnia ruch plastyfikatora w matrycy polimerowej, zmniejszając migrację w wyniku odparowania lub ekstrakcji. Liniowe struktury plastyfikatorów powodują mniejszą trwałość, ale dają lepsze właściwości w niskich temperaturach.

Dodatek plastyfikujący dodawany do biotworzywa powinien spełniać kryterium biodegradowalności. Oznacza to, że powinien łatwo ulegać naturalnemu procesowi rozkładu, np. przez kompostowanie, bez powstawania szkodliwych substancji. Jednym ze sposobów na zwiększenie biodegradowalności produktów jest stosowanie surowców pochodzenia naturalnego, takich jak biokwasy karboksylowe oraz inne biodegradowalne surowce w syntezie chemicznej.

Opisane powyżej kryteria odnoszą się zarówno do modyfikacji struktury chemicznej, jak i do doboru wykorzystywanych surowców, przy jednoczesnym zachowaniu odpow-

wiedniej masy cząsteczkowej syntezowanego związku. Ich spełnienie stanowi ogromne wyzwanie badawcze z punktu widzenia zaprojektowania odpowiednich dodatków plastyfikujących i przeprowadzenia ich syntezy.

Wytwarzane produkty muszą posiadać ściśle określoną masę cząsteczkową, która ma w założeniu ograniczyć migrację dodatków z finalnego produktu. Głównym celem przy projektowaniu nowych struktur cząsteczkowych było stworzenie takiej cząsteczki, która w jak największym stopniu oddziaływałaby z biopolimerem zawartym w biotworzywie (na zasadzie „podobne lubi podobne”), co również ma wpływ na ograniczenie procesu migracji i potencjalnie przyczynia się do sprostania wymaganiom stawianym dodatkom plastyfikującym.

## Podsumowanie i wnioski

Plastyfikatory polimerowe są stosowane do zmiękczenia PVC oraz biotworzyw w celu zapewnienia im elastyczności, miękkości i niższych wartości modułu oraz utrzymania właściwości po wystawieniu mieszanki tworzywa na trudne warunki użytkowania (np. wysoka temperatura) lub wymagające środowisko (narażenie na kontakt z chemikaliami). Plastyfikatory polimerowe są w dłuższym czasie bardziej stabilne w warunkach wysokiej temperatury i z mniejszym prawdopodobieństwem wyciekania/migracji z produktu w porównaniu z plastyfikatorami monomerycznymi. Dodatkowo plastyfikatory polimerowe są odporne na ekstrakcję (wypłukiwanie) przez rozpuszczalniki, oleje i płyny.

Połączenie wiedzy o wpływie struktury cząsteczkowej na właściwości produktu oraz jego późniejszej aplikacji stanowi duże wyzwanie leżące u podstaw opracowania metody syntezy i zaprojektowania struktury cząsteczkowej plastyfikatorów polimerycznych.

Mając na uwadze kryteria, które muszą spełnić dodatki do biotworzyw, aby były efektywnymi plastyfikatorami, w ramach projektu Citrex zaprojektowano rodzinę małych i średniocząsteczkowych polimerowych surfaktantów opartych na biokwasach karboksylowych, takich jak kwas bursztynowy i cytrynowy. Poszczególne produkty są zróżnicowane pod względem właściwości fizykochemicznych, struktury chemicznej liniowej lub rozgałęzionej, powinowactwa do rozpuszczalników o różnej polarności. Równocześnie w ramach projektu priorytetem było opracowanie efektywnej metody syntezy pozwalającej na otrzymanie produktów o wysokiej czystości o potencjalnym zastosowaniu do aplikacji, takich jak zabawki i wyroby medyczne.

*Prace badawcze w ramach projektu „Nowa generacja nisko i średnio cząsteczkowych polimerowych surfaktantów opartych na biokwasach karboksylowych, jako składniki kompozycji kosmetycznych oraz opakowań specjalistycznych”, w skrócie „Citrex”, były prowadzone przez konsorcjum spółek PCC Exol SA i PCC MCAA Sp. z o.o. W 2017 r.*

projekt uzyskał od Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) dofinansowanie ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Działania 1.2 „Sektorowe programy B+R” Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014–2020.

Otrzymano: 07-12-2022

#### LITERATURA

- [1] R. Zieliński, *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowanie*, Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań 2009.
- [2] <http://data.europa.eu/eli/reg/2016/26/oj>, dostęp 09.05.2022 r.
- [3] <https://polskiprzemysl.com.pl/przemysl-chemiczny/czy-biotworzywa-zastapia-plastik/>, dostęp 21.04.2022 r.
- [4] M.P. Malveda, S. Liu i. in., *IHS Chemical economics handbook*, 2015.
- [5] <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/european-bioplastics.org>, dostęp 09.05.2022 r.
- [6] M. Spinu, C. Jackson i. in., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1996, **33**, 1497.
- [7] <http://data.europa.eu/eli/reg/2011/143/oj>, dostęp 09.05.2022 r.
- [8] <https://www2.mst.dk/udgiv/publications/2010/978-87-92708-00-7/pdf/978-87-92708-01-4.pdf>, dostęp 11.05.2022 r.
- [9] N. Ljungberg, B. Wesslen, *J. Appl. Polymer Sci.* 2003, **88**, 3239, <https://doi.org/10.1002/app.12106>
- [10] [https://www.dic-global.com/en/products/modifier/env\\_pvc\\_plasticizer/](https://www.dic-global.com/en/products/modifier/env_pvc_plasticizer/), dostęp 12.05.2022 r.
- [11] M.M. Fiume, W.F. Bergfeld i in. *Intern. J. Toxicol.* 2020, **39**, nr 2, 56S, <https://doi.org/10.1177/1091581820951557>.
- [12] <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?fr=184.1091>, dostęp 09.05.2022 r.
- [13] M.M. Fiume, A. Bart i in., *Intern. J. Toxicol.* 2014, **33**, nr 16, DOI: 10.1177/1091581814526891.
- [14] <https://www.adhesivesmag.com/gdpr-policy?url=https%3A%2F%2Fwww.adhesivesmag.com%2Farticles%2F93913-advancing-adhesives-bio-based-succinic-acid-polyester-polyols>, dostęp 09.05.2022 r.
- [15] W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.* 1949, **1**, 311.
- [16] W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.* 1954, **5**, 249.
- [17] M.C. Battigelli, G.D. Clayton, F.A. Patty, *Industrial hygiene and toxicology*, t. 2, Wiley, New York 1963, 1525.
- [18] F.A. Andersen, *Intern. J. Toxicol.* 2004, **23**, nr 2, 55, <https://doi.org/10.1080/10915810490499064>
- [19] <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?fr=172.820>, dostęp 09.05.2022 r.
- [20] M. Maiza, M.T. Benaniba i in., *Polimeros* 2015, **25**, nr 6, 581; DOI: 10.1590/0104.
- [21] R.N. Darie-Nita, C. Vasile i in., *J. Appl. Polymer Sci.* 2016, **133**, 13; <https://doi.org/10.1002/app.43223>.
- [22] Z. Kulinski, E. Piorkowska i in., *Biomacromolecules* 2006, **7**, 2128, <https://doi.org/10.1021/bm060089m>.
- [23] A. Sodergard, M. Stolt, *Progr. Polymer Sci.* 2002, **27**, 1123, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6).
- [24] H.C. Erythropel, P. Dodd i in., *Chemosphere* 2013, **91**, 358, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.061>.

## 29. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA · Systemy - Materiały - Powłoki 10–12.05.2023, Ustroń, hotel Jawor



XXIX Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna  
**ANTYKOROZJA**  
SYSTEMY – MATERIAŁY – POWŁOKI

**Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Oddział Gliwice, serdecznie zaprasza na kolejną, 29. Ogólnopolską Konferencję Naukowo-Techniczną ANTYKOROZJA 2023.**

Referaty i postery konferencji (w formie publikacji) są recenzowane i publikowane w czasopiśmie „Ochrona przed Korozją”.

Podczas konferencji organizowany jest konkurs z nagrodami na najlepszy poster.

W dotychczasowych konferencjach licznie uczestniczyli zarówno przedstawiciele przemysłu jak i ośrodków naukowych, co zapewniało twórczą wymianę doświadczeń. Uczestnicy przedstawiali efekty swoich prac badawczych, zapoznawali się ze światowymi nowościami oraz sukcesami w walce z korozją.

Organizatorzy dokładają wszelkich starań, aby konferencja była równie wartościowa i udana jak poprzednie: zapraszają zainteresowane firmy do przedstawienia swoich ofert, nowych wyrobów i technologii a uczestników zachęcają do skorzystania z wiedzy i doświadczeń referentów, koleżeńskej dyskusji oraz wyrażania swoich opinii i spostrzeżeń.

#### Kluczowe zagadnienia Antykorozyji '2023:

- Materiały, powłoki, systemy i technologie,
- Elektrochemiczna ochrona przed korozją,
- Kierunki badań antykorozyjnych,
- Problemy korozyjne w budownictwie,
- Korozja mikrobiologiczna,
- Zabezpieczenie maszyn, urządzeń i środków transportu.

Termin konferencji: 10–12 maja 2023 r.

Informacje: SITPChem Oddział Gliwice tel. 664 42 351, 664 421 349 oraz [www.gliwice.sitpchem.org.pl](http://www.gliwice.sitpchem.org.pl)

Zgłoszenia uczestnictwa do 26 kwietnia 2023 r.