

## Синтез і дослідження функціоналізованих похідних олій різної природи як біопаливної сировини, розробка полімерних матеріалів на їх основі

*А.В. Баранцова, В.К. Грищенко, Н.А. Бусько, З.В. Фальченко, В.В. Шевченко*

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 48; тел.: (044) 292-72-95,  
E-mail oligomer8@bigmir.net*

Розроблено реакційноздатні олігомери на основі рослинної сировини. Отримані олігомери використано для модифікації полімерних матеріалів і розробки блоккополімерів різної хімічної будови. Досліджено закономірності синтезу, структурні особливості та властивості отриманих сполук, що дало змогу прогнозувати перспективні напрями створення нових композиційних полімерних матеріалів, їх застосування в хімічній, лакофарбовій, гумотехнічній, шинній та інших галузях промисловості.

Для полімерної хімії в останні роки дедалі актуальнішим стає пошук нових сировинних джерел для синтезу полімерних матеріалів, що пов'язано з вичерпанням, й отже, подорожчанням нафти, вугілля, природного газу. Водночас, накопичення полімерних відходів є одним зі значних чинників забруднення навколишнього середовища, і це ставить перед вченими невідкладне завдання щодо створення полімерних матеріалів із меншою токсичністю й здатністю до біодеградації. Про це свідчить велика увага світової полімерної науки до вивчення закономірностей синтезу полімерних сполук різного функціонального призначення на основі рослинної сировини [1–4]. Особливо актуальні такі дослідження для України, яка має великі потенційні можливості розвитку виробництва сільськогосподарської продукції, частина якої може бути використана для технічних цілей. Особливо привабливою є можливість використання відходів переробки рослинної сировини, які містять певні реагенти, що можуть стати вихідними для отримання полімерних композиційних матеріалів різного призначення. Розробка технологій з використанням вторинної сировини дасть змогу економити природні ресурси, отримувати дешеві, екологічно безпечні матеріали для різних галузей виробництва і споживання.

Основною метою нашої роботи була розробка методів синтезу реакційноздатних олігомерів з функціональними групами шляхом хімічних трансформацій олій різної природи, їх використання як модифікаторів для створення полімерних матеріалів різного призначення, дослідження структурних особливостей, властивостей отриманих сполук та їх застосування в різних галузях промисловості.

### **Основні напрями модифікації олій**

За хімічною природою олії є тригліцидами жир-

них кислот. До їх складу входять три ланцюги радикалів жирних кислот різної будови, які відрізняються за числом і розміщенням у молекулі ненасичених зв'язків, наявністю функціональних груп, що визначають їх фізичні й хімічні властивості, можливість їх модифікації.

Найвідомішою у полімерній хімії залишається рицинова олія, більшість молекул якої містить радикали рицинолевої кислоти з гідроксильними групами, здатними до реакцій поліконденсації, що уможливило безпосереднє отримання полімерних матеріалів. Деякі природні жирні кислоти містять також епоксидні, оксидні групи, потрійні зв'язки, що робить можливим їх використання для синтезу блоккополімерів, створення технологій виробництва нових композиційних матеріалів для різних галузей промисловості.

Однак більшість олій (соєва, ріпакова, лляна, соняшникова, кукурудзяна та ін..) багатотоннажного виробництва потребує модифікації введенням функціональних груп за їх використання як вихідної сировини для синтезу полімерних матеріалів. Огляд робіт такого плану [5–11] дає змогу систематизувати отримані результати, вказує шляхи подальшого розвитку досліджень синтезу полімерних матеріалів на основі олій різної природи.

Згідно із загальною структурною будовою, є два основні напрями модифікації молекул олій: перший включає розкладання гліцеридного центру внаслідок взаємодії з речовинами, активними щодо естерних груп (аміни, гідразин та їхні похідні), другий дає можливість вводити функціональні групи в аліфатичний ланцюг, зі збереженням структури олії. В результаті реалізації першого з них утворюються амідні, амідоамінні, гідразидні та інші функціональні групи, що дає змогу використовувати похідні олій як модифі-



Схема 1.

каторів; другий уможлиблює введення функціональних груп (епоксидних, гідроксильних, акрилатних, вінільних, ізоціанатних та ін.) в аліфатичну частину молекули олії, й отримання на їх основі реакційноздатних олігомерів (РЗО), придатних для розробки нових полімерів і блоккополімерів.

Основні напрями проведених нами досліджень щодо функціоналізації олій [12–18] ілюструє схема 1.

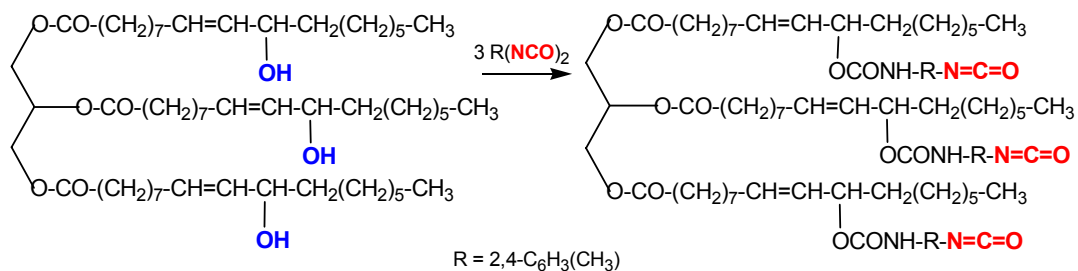
Встановлення залежності між хімічною будовою, структурними особливостями функціоналізованих олій та властивостями біополімерів забезпечує комплексний підхід до розробки композиційних полімерних матеріалів (КПМ).

#### Полімерні матеріали на основі рицинової олії

Рицинова олія, в молекулі якої є три гідроксильні групи, здатні взаємодіяти з ізоціанатами, широко використовується для отримання поліуретанів. Модифікацією цих гідроксильних груп можна синтезувати реакційноздатні похідні рицинової олії з іншими функціональними групами і тим самим отримувати полімерні матеріали з новими корисними властивостями.

Для розширення можливостей застосування рицинової олії для отримання КПМ розроблено метод синтезу на її основі олігоуретантриізоціанату (ОУТІ) в результаті взаємодії з 2,4,-толуїлендіізоціанатом (2,4-ТДІ) за схемою 2.

У подальшому ОУТІ було використано для розробки



#### ОУТІ

Схема 2.

герметиків, олігомерних ініціаторів радикальної полімеризації, блоккополімерів різної хімічної природи, у тому числі сіліцевмісних, активаторів вулканізації каучуків тощо. На основі ОУТІ створено двокомпонентний заливний компаунд КТМ-102. Процес синтезу модифікованого компаунду технологічніший (час підготовки вихідних реагентів зменшено з 3 дів до 6 год.), він у 3 еластичніший, порівняно з промисловим компаундом КТ-102, ( $\epsilon = 72$  і 230%, відповідно), за збереження міцнісних та електричних характеристик, що забезпечує його придатність для герметизації систем, які працюють в умовах підвищених деформацій. Іншими перевагами КТМ-102 є екологічність, що визначає ефек-

тивність його застосування у радіоелектронній, машинобудівній та інших галузях промисловості як герметизувального заливного матеріалу.

На основі ОУТІ і реакційноздатних дієнових каучуків, у молекулах яких містяться гідроксильні, гідрозидні та ацилгідрозидні групи, було розроблено блоккополімери з уретановими, ацилсемикарбазидними та оксадіазолінілкарбаматними групами. Так, на основі ОУТІ й олігодієндіолу з кінцевими гідроксильними групами ММ 3000 отримано блоккополімер з міцністю на розрив  $\sigma = 1,6\text{--}2,0$  МПа, відносним видовженням при розриві  $\epsilon = 175\text{--}200$  %. Динамічні характеристики полімерного матеріалу: модуль пружності  $E_{\text{max}} = 580$  МПа ( $-110$  °C); модуль механічних втрат  $E''_{\text{max}} = 28$  МПа ( $-20$  °C); тангенс кута механічних втрат  $\text{tg } \delta = 0,22$  ( $-20$  °C) та 0,4 (30 °C) показали, що отримані блоккополімери перспективні як заливні компаунди, пластично-еластичні покриття, демпферні матеріали.

Відомо, що олії широко застосовують у лакофарбовій промисловості, тому цікаво було дослідити можливість використання їх функціональних похідних для модифікації лакофарбових матеріалів.

Продукт взаємодії ОУТІ з фурфуріловим спиртом – тригліцеридифурфурілуретанізоціанат – синтезований за співвідношення реагентів 1 : 2, за схемою 3, було використано для модифікації алкідного лаку ПФ-060.

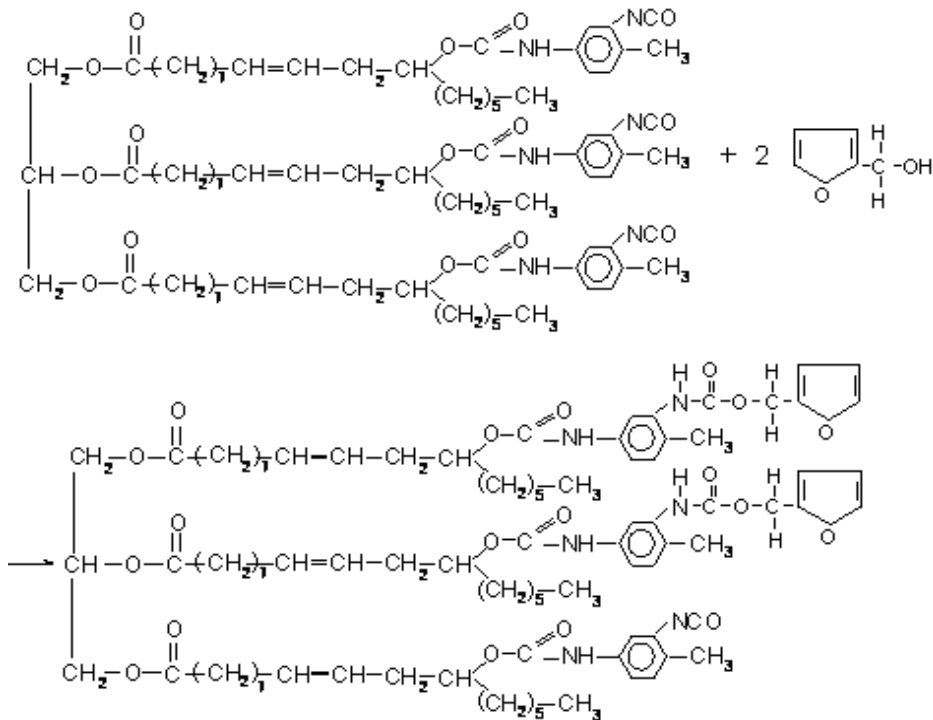


Схема 3.

Добрі адгезійні властивості, еластичність і стійкість отриманих покриттів до дії агресивних середовищ підтвердили перспективність проведення досліджень у цьому напрямі.

Модифікатори лакофарбових матеріалів можуть бути рекомендовані для захисту металевих і дерев'яних виробів спеціального призначення у приладобудуванні, автомобільній, хімічній та інших галузях промисловості.

#### Олігомерні азоініціатори

Одним із методів, який дедалі ширше застосовують для синтезу блоккополімерів, є радикальна кополімеризація з використанням макроініціаторів. Введення в структуру полімеру блока заданої молекулярної маси забезпечує можливість прогнозованого регулювання властивостей полімерного матеріалу зміною співвідношення реагентів та ініціатора.

На основі ОУТІ й мономерних азоініціаторів, наприклад діазоамінобензолу, синтезовано олігомерний азо-ініціатор (АІО) за схемою 4.

На основі АІО й мономерів стиролу або мономерів

нафтополімерної фракції С<sub>9</sub> методом термініційованої радикальної полімеризації синтезовано блоккополімери, структура яких підтверджена методом ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектромер "Tensor-37" фірми «Bruker», Німеччина). Теплоємність зразків блоккополімерів досліджено методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) у температурному інтервалі 133–433 К (-140–160°C) з відносною похибкою 2–3 % за допомогою диференціального калориметра на діатермічній плівці (ДСК-д) [19] зі швидкістю нагрівання 2 град/хв. Вивчено релаксаційні переходи в гнучких (рицинова олія) і жорстких блоках (олігостирольних або нафтополімерної смоли) у вихідних олігомерах: ОУТІ, олігомері стиролу (ОС) з кінцевими гідрозидними групами (молекулярна маса 8000), нафтополімерній смолі (НПС) та блоккополімерах на їх основі (БКП олія-ОС та БКП олія-НПС відповідно) (табл. 1).

Дві температури склування на кривій теплоємності продуктів синтезу порівняно з їх гомополімерами свідчить про утворення блоккополімерів з мікрофазовим поділом, характерним для полімер-полімерних систем.

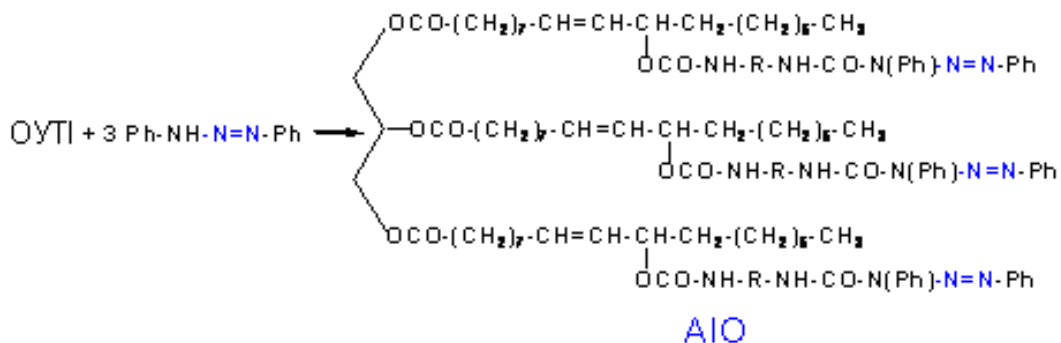


Схема 4.

Таблиця 1. Характеристики переходів у блоккополімерах і гомополімерах за даними диференційної сканувальної калориметрії

Зразок	$T_{c1}, K$	$\Delta C_{p1},$ Дж/г·К	$T_{c2}, K$	$\Delta C_{p2},$ Дж/г·К
ОУП	222	0,36		
НПС			272	0,34
ОСТ			334	0,54
БКП олія-СТ	230	0,21	311	0,32
БКП олія-НПС	234	0,29	263	0,35

Олігомерні АЮ на основі олій перспективні для отримання їхніх блоккополімерів вінільних сполук, які можуть бути використані як модифікатори багатотонажних вінільних полімерів (полістиролу, поліакрилатів та ін.).

#### Полімери на основі соєвої олії

Однією з найперспективніших реакцій модифікації зі збереженням структури олій (соєвої, ріпакової, лляної) у складі молекул яких міститься значна кількість залишків ненасичених кислот, таких, як олеїнова, лінолева, ліноленова, є епоксидування подвійних зв'язків. Епоксидовані олії можна застосовувати для подальшої модифікації за епоксидними групами або безпосередньо для отримання блоккополімерів.

На основі епоксидованої соєвої олії (ЕСО) та ненасичених карбонових кислот були синтезовані ненасичені олігоестертриоли за схемою 5.

Подвійний механізм тверднення цих олігоестертриолів, унаслідок перебігу послідовних реакцій поліконденсації (з ізоціанатними форполімерами) й полі-

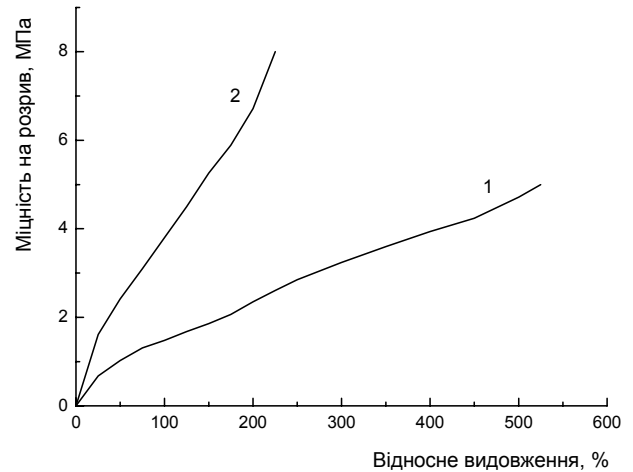


Рис. 1. Характеристики плівок на основі олігоестертриолу і олігоуретантриізоціанату до (1) та після УФ-опромінення (2)

меризації (УФ-опромінення), в результаті реакцій функціональних груп і взаємодії подвійних зв'язків за наявності ініціаторів, на першому етапі дає змогу отримувати матеріал, формувати з нього виріб певних форми і розмірів, на другому — підвищувати його фізико-механічні характеристики (рис. 1). Такі олігомери перспективні для створення армованих полімерних композиційних матеріалів, середовищ для запису інформації, тощо.

Досліджено реакції ЕСО з оцтовою, монохлороцтовою і трихлороцтовою (ТХОК) кислотами за різних співвідношень реагентів.

Кінетичні закономірності реакції ЕСО з ТХОК за різних співвідношень реагентів визначено методом ГЧ-

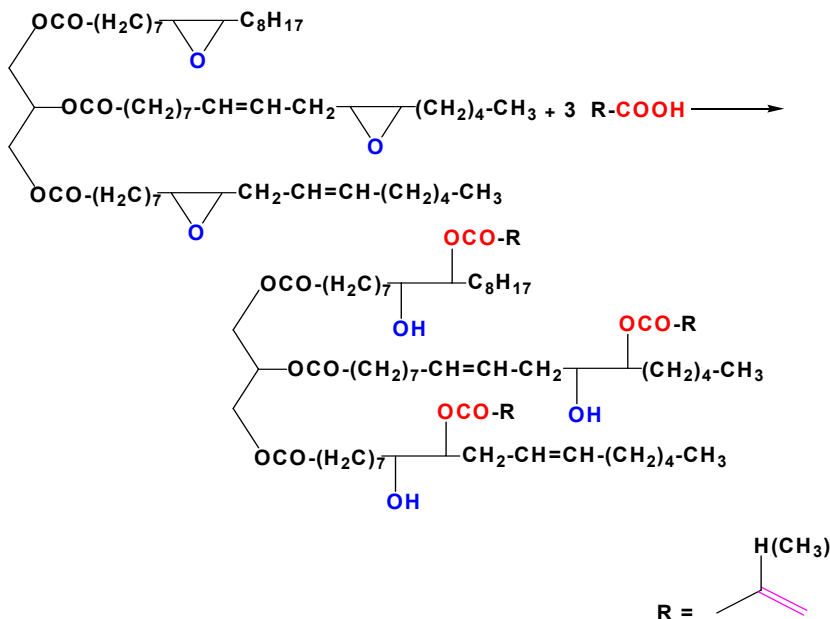
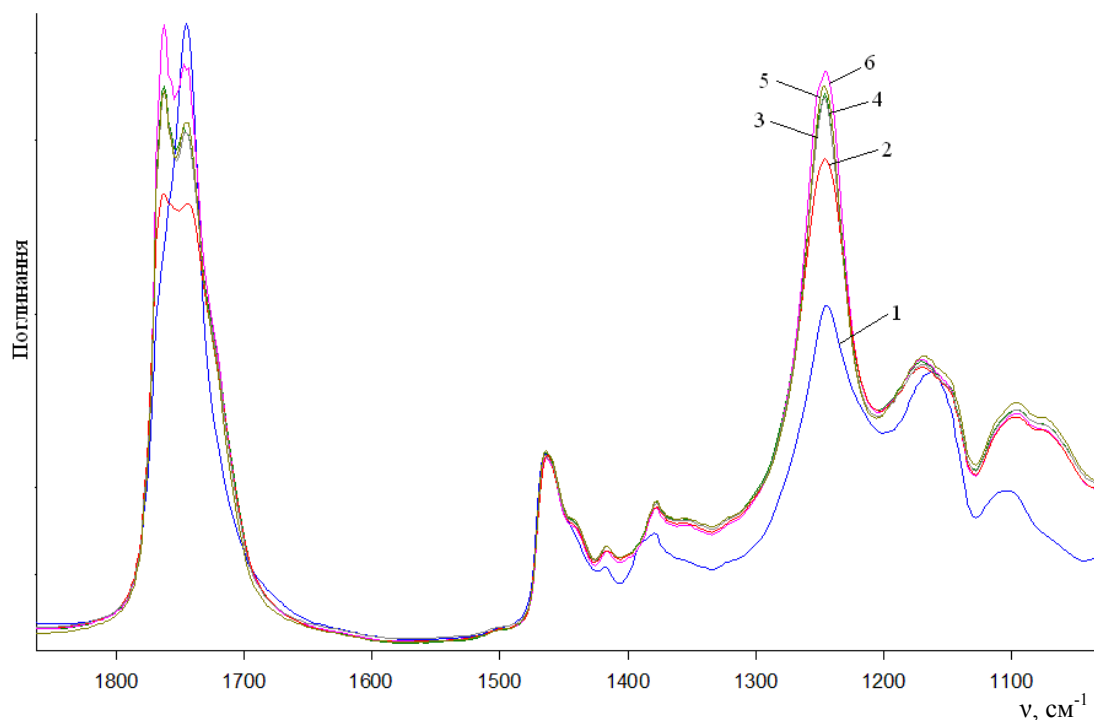


Схема 5.



**Рис. 2.** ІЧ-спектри реакційної суміші епоксидованої соєвої олії і трихлороцтової кислоти за співвідношення реагентів 1 : 3 у часі: вихідна суміш (1), через 5 (2), 10 (3), 15. (4), 25. (5), 35 (6) хв.

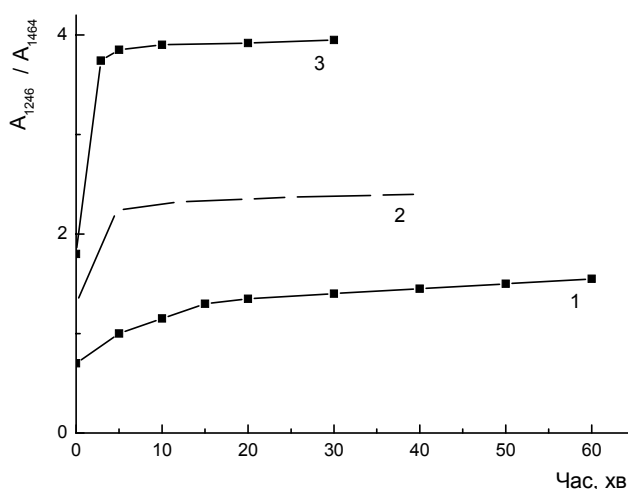
спектроскопії за зміною відносної інтенсивності смуги поглинання  $1246\text{ см}^{-1}$  відносно смуги поглинання  $1464\text{ см}^{-1}$ , яка характеризує деформаційні коливання групи СН і не змінюється в ході реакції (рис. 2). Порівняння ІЧ-спектрів реакційної суміші у часі свідчить про поступове збільшення інтенсивності характеристичних смуг поглинання гідроксильних груп; С=О і С–О–С естерних груп. Як видно з наведених даних, основна реакція ЕСО з ТХОК за співвідношення реагентів 1 : 3 завершується за 50–60 хв., за співвідношення 1 : 1 – за 35–40 хв., за співвідношення 1 : 2 – за 25–30 хв (рис. 3).

Введенням у структуру олігомеру галоїдних груп можна підвищити вогнетривкість полімерних матеріа-

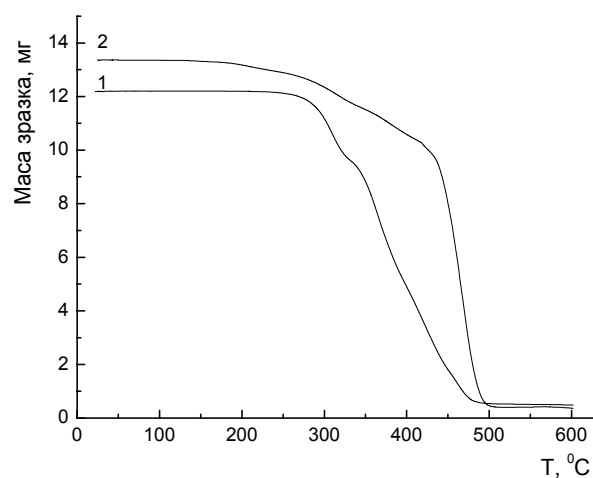
лів на їх основі. Встановлено, що зразки галоїдвмісних олігомерів горять у полум'ї, але при винесенні з нього гаснуть через 2–3 с.

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджено полімери на основі ОУТІ та рицинової олії (рис. 4, крива 1) або продукту реакції ЕСО з ТХОК за співвідношення реагентів 1:3 – три гліцерид (триестер трихлороцтової кислоти) соєвої олії (ТГТХОК) (рис. 4, крива 2).

Дані ТГА для полімерів на основі ОУТІ та рицинової олії або ТГТХОК показали, що початкова температура розкладання полімерів приблизно однакова (близько  $300\text{ °C}$ ), однак середня температура розкладання



**Рис. 3.** Кінетика реакції епоксидованої соєвої олії і трихлороцтової кислоти за співвідношення реагентів 1 : 1 (1); 1:2 (2); 1 : 3 (3)



**Рис. 4.** Криві термогравіметричного аналізу. 1 – полімер на основі рицинової олії та олігоуретантриізоціанату ; 2 – полімер на основі ТГТХОК та олігоуретантриізоціанату

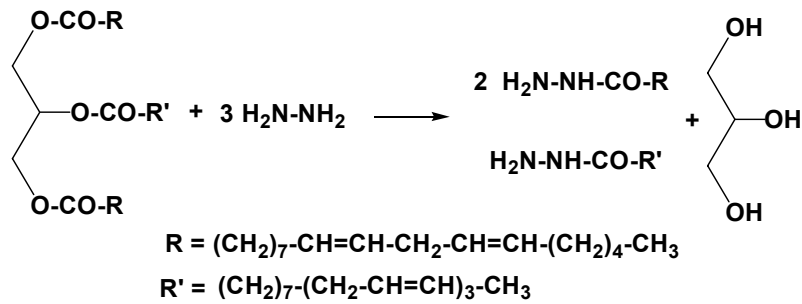


Схема 6.

полімеру, що містить хлорвмісні компоненти, приблизно на 100 °С вище.

Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлено, що блоккополімери на основі ПТХОК мають підвищені термічні характеристики порівняно з аналогічними блоккополімерами на основі рицинової олії та є такими, що самозатухають. Тому ці олігомери можна застосовувати у вогнебезпечних умовах експлуатації.

**Розробка гідразидних похідних олій – активаторів синтезу та модифікаторів шинних гум, вивчення їхніх властивостей**

Гідрази́ди кислот на основі соняшникової, лляної, рицинової олій (ГО) та відходів їх виробництва і переробки синтезовано в результаті обробки гідразингідратом у співвідношенні 1 : 3, за загальною схемою 6.

Отримані ГО випробувано як модифікатори гумових сумішей на основі натурального й синтетичного каучуків (табл. 2). Показано, що завведення ГО до складу гумових сумішей підвищуються міцність, динамічні показники, опір розростанню тріщин, знижується в'язкість композицій, збільшується ступінь диспергування технічного вуглецю, при цьому інші характеристики композицій зберігаються. Оптимальними

додавками ГО до гум із натурального каучуку є 1,0–1,5 %, із синтетичного каучуку – 1,5–2,0 %. Гідрази́ди олій можна рекомендувати як добавки-модифікатори гумових сумішей для використання в гумо-технічній промисловості. З метою зниження ціни модифікаторів проведено аналогічні дослідження синтезу ГО за використання відходів виробництва і побутових відходів соняшникової олії, які також показали їх придатність для модифікації гумових сумішей.

Значну роль у процесі сірчаної вулканізації гумових виробів на основі каучуків загального і спеціального призначення відіграють активатори вулканізації. В цьому аспекті перспективними виявились четвертинні амонієві солі (ЧАС). Через відсутність вітчизняного виробництва органічних активаторів вулканізації актуальним є пошук вітчизняної сировини для їх синтезу.

Отримано два нові активатори вулканізації: ЧАС-ОФ, внаслідок взаємодії ОУПІ й фурфурілового спирту з подальшою реакцією з аміном і хлористим бензилом, відповідно схемі 7, а також ЧАС-ГД синтезовано з ГО (продукту взаємодії соняшникової олії з гідразингідратом, за співвідношення реагентів 1 : 3) й моноепоксиду та хлористого бензилу (схема 8).

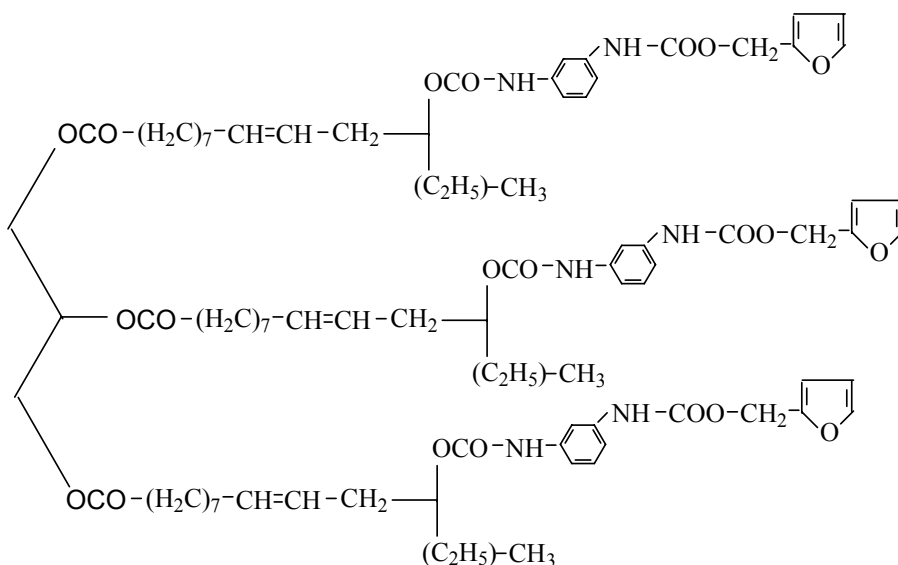
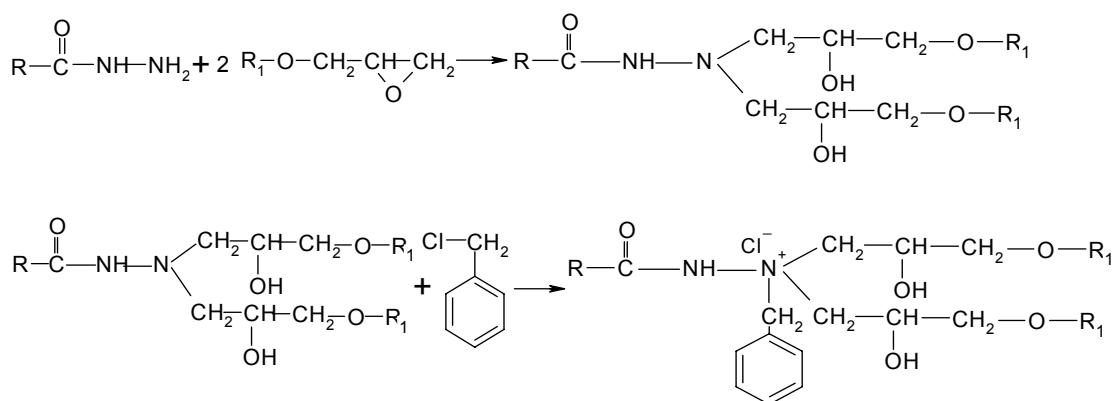


Схема 7.



де R – C<sub>18</sub>H<sub>31</sub> (60 %), C<sub>18</sub>H<sub>33</sub> (30 %), C<sub>16</sub>H<sub>31</sub> (10 %)

R<sub>1</sub> – C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> – C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

Схема 8.

Досліджено вплив синтезованих ЧАС порівняно зі стеариновою кислотою, яку нині використовують як активатор вулканізації у виробництві гумових виробів. Показано, що час початку вулканізації (t<sub>c</sub>) композицій зі СКІ-3 залежно від типу активатора скорочується у 2–3 рази; час досягнення оптимуму вулканізації (t<sub>c90</sub>) – в 2 рази; швидкість вулканізації (V<sub>c</sub>) зростає – в 1,2 рази. Отримані характеристики, невисока ціна вихідних компонентів, простий технологічний метод синтезу дають підставу рекомендувати отримані ЧАС для застосування у шинній і гумотехнічній промисловості.

Отже, розроблено методи функціоналізації олій різної хімічної природи введенням реакційноздатних груп і фрагментів різної природи, визначено напрями їх подальших перетворень. Показано перспективність отриманих реакційноздатних олігомерів і блоккополімерів для застосування їх як модифікаторів, активаторів, цільових добавок, ініціаторів полімеризації для синтезу композиційних полімерних матеріалів різноманітного призначення.

1. Sharmaa Vinay, Kundu P.P., *Rev. Progr. Polym. Sci.*, 2006, **31** (11), 983–1008.

2. Seniha Günera F., Yağcıb Yusuf, Tuncer Erciyesa A., *Progr. Polym. Sci.*, 2006, **31** (7), 633–670.

3. Boquillon N., Frignant C., *Polymer*, 2000, (41), 8603–8613.

4. Li F., Larock R.C., *Polym Adv Technol*, 2002, (13), 436–449.

5. Motawie A.M., Hassan F.A., Manich A., Aboul-Fetouh M.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, (5), 1725–1732.

6. Begila David S., Sathiyalekshmi K., Allen Gnana Raj G., *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, 2009, (20), 61–70.

7. Earls J.D., White J.E., Lo L.C., *Polymer*, 2007, (48), 712–719.

8. Kendaganna Swamy B., Siddaramaiah K., Somashekar R., *J. Mater. Sci*, 2003, **38**, (3), 451–460.

9. Liu Z.S., Erhan S.Z., Xu J., Calvert P.D., *J. Appl. Polym. Sci*, 2002, **85**, (10), 2100–2107.

10. Bajpai M., Shukla V., Singh D.K., Singh M., Shukla R., *Pigm. and Resin Technol*, 2004, **33** (3), 160–164.

11. Sanmathi C.S., Prasannakumar S., Sherigara B.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **94** (3), 1029–1034.

Таблиця 2. Порівняльна характеристика властивостей протекторних гум на основі каучуку СКІ-3, модифікованого гідразидом соняшникової олії

Характеристика гум	Номер зразка			
	1	2	3	4
Вміст ГРО, %	–	1,0	1,5	2,0
Міцність при 23 °С, кгс/см <sup>2</sup>	202	227	224	222
Видовження при 23 °С, %	405	475	460	465
Міцність при 100 °С, кгс/см <sup>2</sup>	86	109	108	118
Видовження при 100 °С, %	320	420	390	450
Опір при розриві, кгс/см <sup>2</sup>	83	98	111	113
Опір при розростанні тріщин (до 12 мм), тис. ц	48	60	57	60

12. Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., *Полимер. журн.*, 2011, **33** (2), 159–164.
13. Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Фальченко З.В., Кочетова Я.В., Филипович А.Ю., *Материалы XI Всерос. науч.-практ. конф. "Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология"*, Москва, 2005, 118–120.
14. Овчаров В.И., Соколова Л.О., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А., *Полимер. Журн.*, 2008, **30** (3), 227–232.
15. Овчаров В.И., Соколова Л.О., Матяс О.П., Грищенко В.К., Баранцова А.В., *Вопр. химии и хим. технологии*, 2010, (4), 93–98.
16. Баранцова А.В., Бубнова А.С., Сисюк В.Г., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Гудзенко Н.В., *Проблемы коррозии та протикорозійного захисту матеріалів (Фізико-хімічна механіка матеріалів, спец. випуск)*, 2008, 401–404.
17. Сисюк В.Г., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бубнова А.С., *Вопр. химии и хим. технологии*, 2007, (2), 121–125.
18. Бусько Н.А., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Кочетова Я.В., Дударенко Г.В., Сильченко Ю.А., Гудзенко Н.В., Филипович А.Ю., *Полимер. журн.*, 2010, **32** (2), 259–266.
19. Wunderlich B., Jones L.D., *J. Macromol. Sci. Ser. B*, 1969, **3** (1), 45–59.
20. Привалко В.П., *Свойства полимеров в блочном состоянии: Справочник по физической химии полимеров*, Под ред. Ю.С. Липатова, Киев, Наук. думка, 1984.

Поступила в редакцию 01.11.2012 г.



## **Синтез и исследование функционализированных производных растительных масел как биотопливного сырья, разработка полимерных материалов на их основе**

*А.В. Баранцова, В.К. Грищенко, Н.А. Бусько, З.В. Фальченко, В.В. Шевченко*

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 48; тел (044) 292-72-95,  
E-mail oligomer8@bigmir.net*

Разработаны реакционноспособные олигомеры на основе растительного сырья. Полученные олигомеры использованы для модификации полимерных материалов и разработки блоксополимеров различного химического строения. Исследованы закономерности синтеза, структурные особенности и свойства полученных соединений, что дало возможность прогнозировать перспективные направления создания новых композиционных полимерных материалов, их использования в химической, лакокрасочной, резинотехнической, шинной и других отраслях промышленности.

## **Synthesis and study of functional derivative of vegetable oils as biofuel raw materials and development of polymeric materials on their basis**

*A.V. Barantsova, V.K. Grishchenko, N.A. Busko, Z.V. Falchenko, V.V. Shevchenko*

*Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,  
48, Kharkivske Shausse, 02160 Kyiv, Ukraine; Tel.:(044) 292-72-95,  
E-mail oligomer8@bigmir.net*

Reactive oligomers based on vegetable raw materials have been developed. The oligomers obtained have been used for modification of polymeric materials and development of block copolymers of various chemical structures. The regularities of synthesis, structural features and properties of the obtained compounds have been studied, that allowed to predict the perspective direction in creation of new composite polymeric materials and their use in chemical, paint and varnish, rubber-technical, tire and other industries.