

Висновки. Отже, експериментально показано особливості модифікації діоксиду цирконію поліпероксидами з пероксидними фрагментами різної природи. Адсорбція кополімерів на ZrO_2 , вміст пероксидних фрагментів в адсорбційному шарі (табл.2) та характеристика термічної стабільності свідчать про більшу активність наповнювача ZrO_2 , модифікованого поліперестером Ст-МА-ПМ. Такий аналіз дозволить цілеспрямовано підійти до вибору модифікаторів та використовувати їх при формуванні композитів в діапазоні температур 323–473К.

1. Voronov S., Tokarev V., Oduola K., Lastukhin Yu. *Polyperoxide Surfactants for Interface Modification and Compatibilization of Polymer Colloidal Systems. I. Synthesis and Properties of Polyperoxide Syrfactants* // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – № 76. – С. 1217–1227. 2. Шевчук О.М., Токарев В.С., Вагенкнехт У., Грюндке К., Монцібович Р.О., Букартик Н.М., Воронов С.А. Вплив модифікації гідроксиду магнію пероксидовмісними кополімерами на властивості поверхні наповнювача // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2004. – № 516. – С.163–166. 3. Shafranska O., Tokarev V., Voronov A., Bednarska O. and Voronov S. *Graft Polymerization from a Silica Surface Initiated by Adsorbed Peroxide Macroinitiators. I. Adsorption and Structure of the Adsorbed Layers of Peroxide Macroinitiators on a Silica Surface* // *Langmuir*. – 2005. – Vol.21. – P.3459–3469. 4. Торощева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. – Л.: Химия. – 1972. – 415 с. 5. Парфит Г., Рочестер К. *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел*. – М.: Мир, 1986. – 488 с. 6. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. *Адсорбция полимеров*. – К.: Наукова думка. – 1972. – 195 с.

УДК – 678.031 (043.2)

В.В. Ткачук, Ф.Г. Фабуляк

Луцький державний технічний університет,

ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ ЕСТЕРІВ КИСЛОТ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

© Ткачук В.В., Фабуляк Ф.Г., 2007

Методом інфрачервоної спектроскопії досліджено ріпакову олію, її метилестери та ізопропілестери. Установлено перевагу застосування як палива у зимовий період ізопропілестерів порівняно з метилестерами.

The infrared spectroscopy method was used for investigation of rapeseed oil, its methylesters and isopropylesters. It is determined it is better to use isopropylesters as fuel than methylesters in the operation during the winter season.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими практичними завданнями. Інфрачервона спектроскопія естерів ґрунтовно і широко вивчена для поліестерів. Проте, враховуючи, що полімер складається з великої кількості мономерних фрагментів, можна стверджувати про існування смуг поглинання в неполімерних естерах. Це смуги поглинання гліцидилового ефіру, поліефірів:

- гексагідроталевої кислоти з гександіолом – 1, 6;
- адипінової кислоти з етиленгліколем;
- себацінової кислоти з гександіолом – 1,6;
- тимелінової кислоти з пентандіолом – 1, 5;
- естерів фталевої, акрилової, метакрилової кислот та інших естерів.

Для вказаних естерів потрібно відмітити існування інтенсивної смуги поглинання карбонільних груп, невеликої інтенсивності смуги поглинання валентних коливань С – Н в групах $-CH_2$ і дуже інтенсивна смуга поглинання в областях 1200 см^{-1} [1].

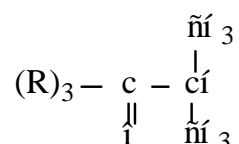
Враховуючи те, що молекула ріпакової олії має три органічні радикали високої молекулярної маси, то в сумарному випадку її можна зарахувати до олігомеру з наявною тризначною розгалуженістю. Продукти переетерифікації спиртами будуть мати менші молекулярні маси, але це не впливатиме на характер спектроскопічного трактування одержаних результатів щодо оцінки впливу хімічної будови спирту на характер проявлення смуг поглинання.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Цю проблематику достатньо широко розглядають у працях відомих вітчизняних вчених, таких як В.А. Храновський, Е.Й. Олейник, Ю.Ю. Керча. Вони намагаються обґрунтувати необхідність використання методу інфрачервоної спектроскопії, який полягає у вивченні спектрів поглинання, що виникають внаслідок поглинання інфрачервоних променів при проходженні через речовину. Результати таких досліджень дають змогу зробити висновок про структуру та властивості речовин.

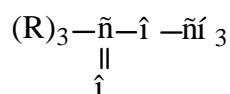
Мета роботи. У зв'язку з цим метою роботи є оцінка впливу природи спирту на зміну спектроскопічної поведінки сумарного складу естерів, одержаних переетерифікацією ізопропіловим спиртом порівняно з естерами, одержаними з використанням метилового спирту.

Виклад основного матеріалу статті. Естери жирних кислот одержували переетерифікацією ріпакової олії ізопропіловим та метиловим спиртами [2].

У першому випадку синтезувались естери



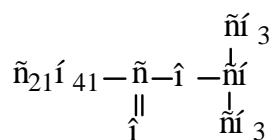
а в другому



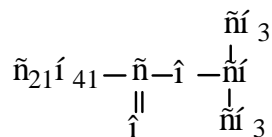
де $(R)_3$ – радикали трьох жирних кислот ріпакової олії.

При переетерифікації одержали дві суміші трикомпонентних систем для ізопропілового та метилового спиртів.

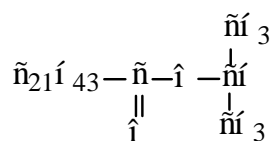
Перша суміш з використанням ізопропілового спирту



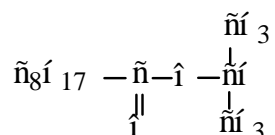
ерукової кислоти:



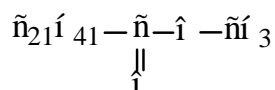
бегенової кислоти:



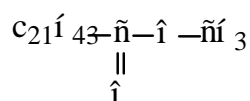
пеларгонової кислоти:



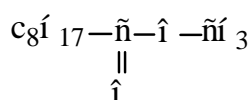
Друга суміш з використанням метилового спирту ерукової кислоти:



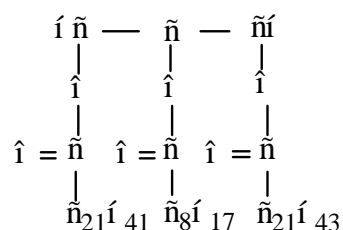
бегенової кислоти:



пеларгонової кислоти:



Вихідний гліцерид ріпакової олії схематично можна зобразити такою схемою згідно з формулами ерукової $C_{21}H_{43}COOH$, бегенової $C_{21}H_{43}COOH$ і пеларгонової $C_8H_{17}COOH$ кислот:



Радикали ерукової і бегенової кислот займають у гліцерині 1-3 або 3-1, а пеларгонової у положенні 2 вторинної – ОН групи.

Результати та їх обговорення. Інфрачервоні спектри, одержані на спектрометрі UR – 20 в діапазоні хвильових чисел від 3200 cm^{-1} до 700 cm^{-1} для ріпакової олії, естерів, переетерифікованих ізопропіловим спиртом і метилових естерів.

Із наведених результатів дослідження ріпакової олії (табл. 1, рис. 1) видно існування таких смуг поглинання валентних коливань: С – Н в групах $-CH_2$, $-CH_3$ при 3025 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} ; карбонільних груп ($N=I$) при 1765 cm^{-1} ; смуги поглинання 1477 cm^{-1} – деформаційні коливання $\delta(CH_2)$ груп; 1180 cm^{-1} – відноситься до коливань $\nu_2 - \nu_2(C - O - C)$; 730 cm^{-1} – чисте коливання вуглецевого скелету. Наявні смуги поглинання однозначно вказують на існування в олії гліцидилового ефіру [2].

Для метилестерів (рис. 2, табл. 1) існують смуги поглинання при таких смугах поглинання валентних коливань С–Н в групах $-CH_3$ $-CH_2$ при 3025 cm^{-1} , 2950 cm^{-1} та при 2870 cm^{-1} ; карбонільних груп ($N=I$) 1760 cm^{-1} ; смуги поглинання дублету 1475 cm^{-1} та 1450 cm^{-1} – деформаційні коливання δ_2 і $\delta_3(CH_2)$ і (CH_3) груп; 1180 та 1205 cm^{-1} – смуги поглинання $\nu_2 - \nu_3(C - O - C)$; 730 cm^{-1} – чисте коливання вуглецевого скелету.

**Смуги поглинання в ІЧ-спектрах ізопропілестерів,
метилестерів та ріпакової олії**

Валентні коливання	Смуги поглинання ріпакової олії, cm^{-1}	Смуги поглинання метилестерів, cm^{-1}	Смуги поглинання ізопропілестерів, cm^{-1}
C – H в $-\text{CH}_2$ і $-\text{CH}_3$	3025-2945-2870	3025-2950-2870	3022-2945-2870
$\text{N}=\text{I}$	1765	1760	1760
CH_2	1477	1475-1450	1475-1390
(C – O – C)	1180	1205-1180	1180-1170
Чисті коливання вугле- цевих скелетів	730	730	730

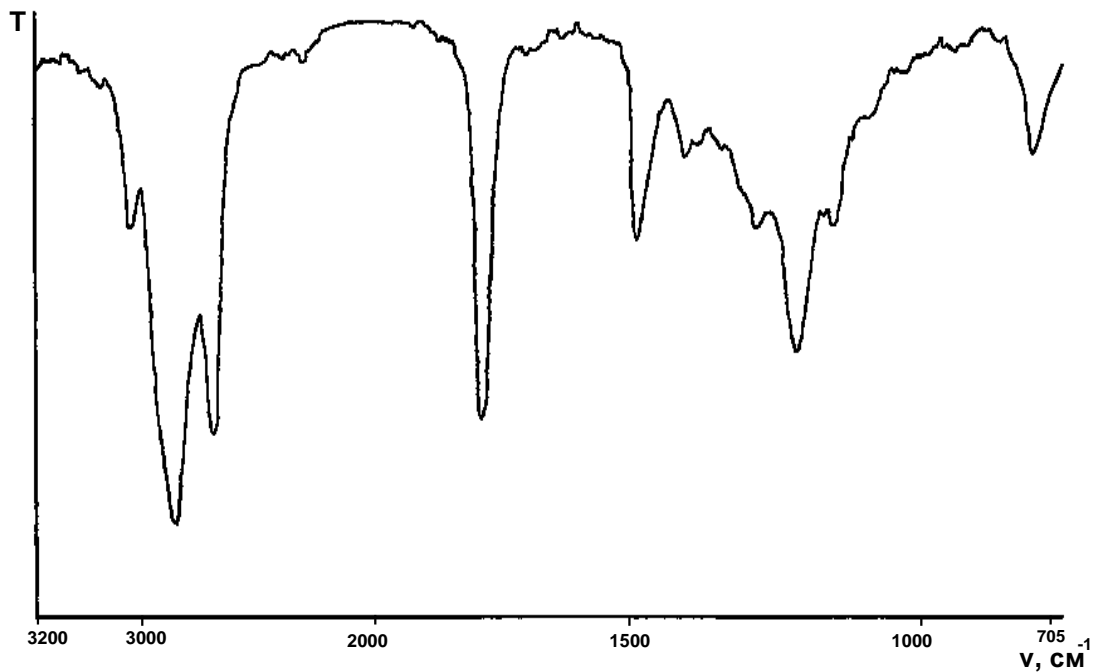


Рис. 1. ІЧ спектр ріпакової олії

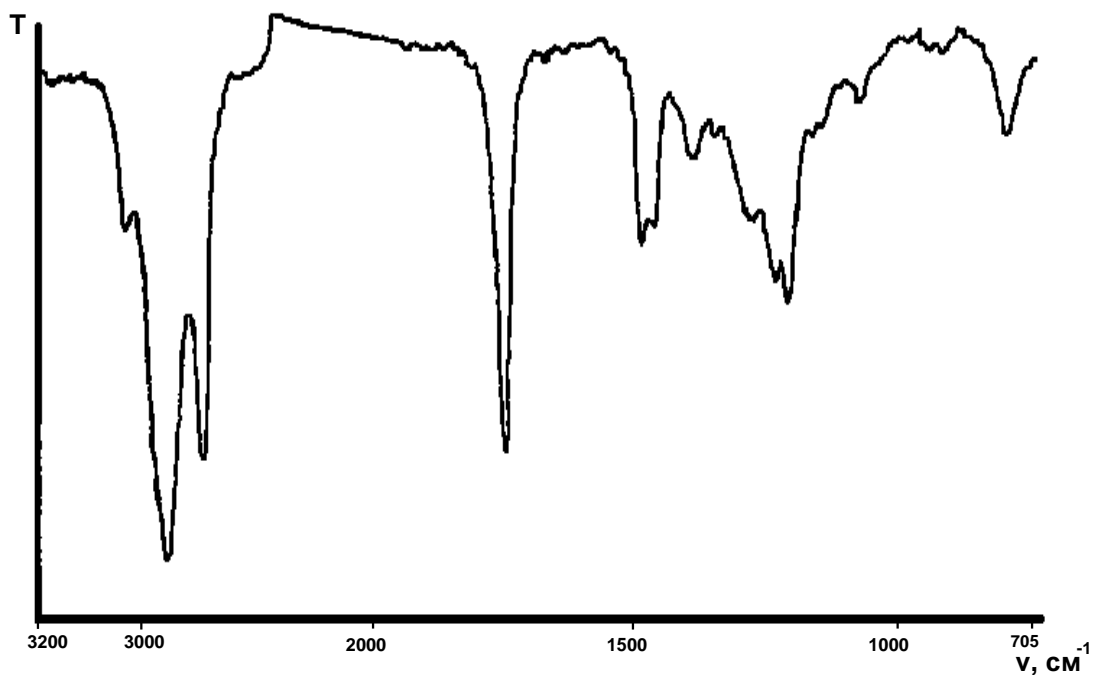


Рис. 2. ІЧ спектр метилестерів

Під час аналізу одержаних результатів потрібно вказати, що існує дублет деформаційних коливань у $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ групах, якого немає у дослідженій олії. Валентні коливання карбонільних груп зміщуються в бік менших хвильових чисел, а валентні коливання $\text{C}-\text{H}$ зміщуються у бік більших хвильових чисел (2945 cm^{-1} на 2950 cm^{-1}).

Для естерів, переестерифікованих ізопропіловим спиртом, вищевказані смуги поглинання проявляються за таких значеннях хвильових чисел (рис. 3, табл. 1) валентних коливань $\text{C}-\text{H}$ в групах $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ при 3022 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} ; карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}$) 1760 cm^{-1} ; смуга поглинання 1475 cm^{-1} – деформаційні коливання $-\text{CH}_2$ і $-\text{CH}_3$ груп; дублет $1180-1170\text{ cm}^{-1}$ – смуги поглинання $\nu_2-\nu_3(\text{C}-\text{O}-\text{C})$; смуга 730 cm^{-1} – чисте коливання вуглецевого скелету.

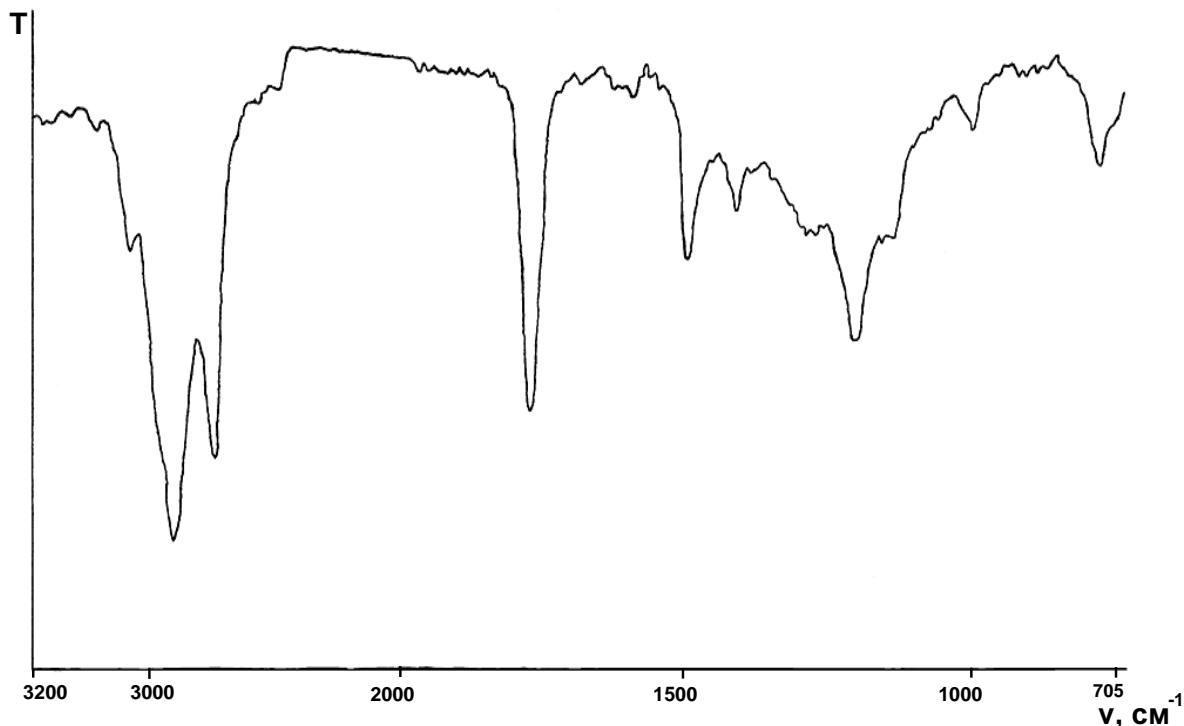


Рис. 3. ІЧ спектр ізопропілестерів

Наведені результати вказують, що в ізопропілестерах проявляється дуже щільне розділення смуг поглинання дублету $1180-1170\text{ cm}^{-1}$ порівняно з метилестерами, в спектрі олії дублет не проявляється, але незначно деформований пік смуги. Це вказує на те, що наявність двох $-\text{CH}_3$ груп в ізопропілестерах призводить до більшої квазіеластичності суміші естерів, а звідси слідує, що ця система має мати нижчу температуру застигання. Про це свідчать також і менші значення смуг поглинання ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Все це існує при незмінному чистому коливанні вуглецевого скелету (смуги поглинання 730 cm^{-1}) і меншому значенні смуги поглинання валентних коливань $\text{C}-\text{H}$ (2945 cm^{-1} порівняно з 2950 cm^{-1}) в інших досліджуваних системах.

Отже, проведені результати досліджень вказують на те, що наявність двох $-\text{CH}_3$ груп в ізопропіловому спирті приводить до технологічнішого ізопропілестерного біопалива порівняно з метилестерним у зв'язку з надійнішою експлуатацією при низьких температурах.

Висновки. Дослідженнями інфрачервоної спектроскопії гліцериду ріпакової олії, її метилестерів та ізопропілестерів показано наявність змін у валентних коливаннях $\text{C}-\text{H}$ груп, карбонільних в групах $-\text{CH}_2$ та $-\text{CH}_3$, а також смуг поглинання в ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), що дає підстави зробити висновок про різний складний вплив ізопропілового та метилового спиртів на структуру та властивості одержаних сумішевих естерів.

Одержані результати показали, що наявні дві $-\text{CH}_3$ групи в ізопропіловому спирті структурують ізопропілестери з нижчою температурою застигання, завдяки створенню більшої

квaziеластичності, зумовленої міжмолекулярними взаємодіями ліофобних та ліофільних груп з їх енергетичною перебудовою.

1. Дехант И., Данц Р., Коммер В., Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров. Пер. с нем. В.В. Архангельского / Под ред. Э.Ф. Олейника.* – М.: Химия, 1976 г. – 471 с. 2. Чигибабин А.Е. *Основные начала органической химии.* – М.: Госхимиздат, 1954. – Т. 1. – 795 с.

УДК 541.61:541.64

К.А. Раєвська, Н.Є. Мітіна*, О.С. Заїченко*, В.П. Новіков

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології,

*кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ ПЕРОКСИДВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ ГРЕБЕНЕПОДІБНОЇ ТА РОЗГАЛУЖЕНОЇ СТРУКТУР

© Раєвська К.А., Мітіна Н.Є., Заїченко О.С., Новіков В.П., 2007

Цілеспрямований синтез нових функціональних олігопероксидних металокомплексів (ОМК) та дослідження контрольованої радикальної полімеризації у водяному і органічному середовищах за їх участю зумовлює перспективні підходи для одержання гребенеподібних і високо розгалужених полімерів з основним та боковими ланцюгами різної природи, полярності, довжини і реакційної здатності. Вихідні та кінцеві продукти були досліджені хімічними, спектральними та реологічними методами. Нові кополімери, що містять пероксидні групи, досліджували в реакціях радикальної полімеризації в гомогенному та гетерогенному середовищах.

The tailored synthesis of oligoperoxide metal complexes (OMC) as well as the development of controlled radical polymerization in aqueous and hydrocarbon media initiated by them provides prospective approaches for the obtaining comb-like and highly branched polymers with the backbone and branches of various nature, polarity, length and reactivity. The polymer-precursors and final products were investigated by chemical, spectral and rheological techniques. The novel peroxide-containing copolymers were studied in the reactions of radical polymerization in heterogeneous and homogeneous media.

Постановка проблеми. Дотепер використання методу радикальної полімеризації для отримання високорозгалужених функціональних макромолекул не переважає порівняно з методами поліконденсації та полімер-аналогічних перетворень [1–3]. Це зумовлено, по-перше, невизначеністю структури і довжини ланцюга, особливо це стосується полімерів, отриманих методами радикальної полімеризації. Синтезовані олігопероксидні металокомплекси (ОМК) з бічними пероксидними фрагментами забезпечують керований перебіг радикальної полімеризації, ініційованої ними [4, 5]. Це обумовлює реалістичний і багатообіцяючий підхід для одержання гребенеподібних і високо розгалужених полімерів з основним та боковими ланцюгами передбаченої будови, довжини, полярності та реакційної здатності.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Функціональні поверхнево активні полімери є цікавими для цільового проектування біосумісних носіїв, що забезпечують цільовий транспорт ліків і пролонгацію їх дії [6]. Особливо ефективними для таких цілей є кополімери з високо розгалуженою структурою, оскільки під час розробки полімерних лікарських препаратів необхідне використання максимального насичення полімерного матеріалу лікарською речовиною на основі сорбційних процесів; ковалентного зв'язування біологічно активних речовин з полімерною основою та використання комплексу полімеру з лікарською основою [7]. Тому синтез та дослідження розгалужених кополімерів (дендримерів) активно вивчають світові вчені. Внаслідок