

## ОДЕРЖАННЯ ПРИЩЕПЛЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ

© Чобіт М.Р., Токарєв В.С., Воронов С.А., 2005

Досліджено графт-полімеризацію акрилонітрилу, ініційовану з поверхні перексидованої целюлози у водному середовищі. Виявлений вплив концентрації реагентів на вихід прищеплених кополімерів. Термомеханічні дослідження одержаного композитного матеріалу показали його переваги перед композитом, отриманим простим змішуванням поліакрилонітрилу і целюлози.

The graft polymerisation of acrylonitrile initiated from the surface of peroxidized cellulose in water medium was investigated. An effect of the reagent concentration on the graft-copolymer yield was revealed. Thermomechanical investigations of the obtained polymer composite material showed its advantages over the composite obtained via a simple mixing of polyacrylonitrile with cellulose.

**Постановка проблеми.** Пошуки ефективних методів суміщення синтетичних карбо-ланцюгових полімерів з природними целюлозовмісними матеріалами (наприклад, целюлозою, деревиною, натуральними волокнами тощо) для одержання композитних матеріалів з відмінними фізико-механічними властивостями є на сьогодні актуальним питанням, вирішення якого займається широке коло науковців та промисловців. Ця проблема пов'язана з недостатньою адгезією між цими матеріалами, спричиненою значною різницею в їх поверхневих енергіях. Подолання цієї різниці сприятиме кращому диспергуванню компонентів, підвищенню адгезійної взаємодії і зміцненню композиту. Ще більшої монолітності композитного матеріалу можна досягти під час формування на межі розділу фаз міцних ковалентних зв'язків за рахунок прищеплення макромолекул матричного полімеру до поверхні органічного наповнювача.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Серед методів хімічного прищеплення полімерних ланцюгів до поверхні полісахаридів вагоме місце займають такі, де використовуються субстрати, що містять попередньо іммобілізовані функціональні групи, здатні брати участь у елементарних реакціях графт-полімеризації: ініціюванні, рості та обриві ланцюгів [1]. Відомі різні методи утворення на поверхні целюлози таких функціональних груп, наприклад, введення замісників з рухливими атомами галогенів, або вінільними угрупованнями, або пероксидними фрагментами [2–4]. Раніше з метою активації целюлозних матеріалів нами вперше запропоновано використати ангідридовмісні пероксидні олігомери [5, 6].

**Метою роботи** було дослідження процесу прищепленої полімеризації акрилонітрилу, ініційованої з поверхні перексидованої целюлози, та вивчення термомеханічної поведінки утворених композитних матеріалів.

**Експериментальна частина.** Об'єктами досліджень були модифікована пероксидним олігомером ВЕП-МА гранульована целюлоза (ЦМ) і акрилонітрил (АН). Модифікацію целюлози проводили згідно з [5, 7] і для одержаних зразків визначали вміст активного кисню  $[O_{\text{акт}}]$ , використовуючи хроматографічний метод аналізу [6]. АН очищали перегонкою в тоці аргону.

Інші реагенти і розчинники використовували марки "ЧДА" без додаткового очищення.

Реакцію прищепленої полімеризації АН проводили у водному середовищі. Конверсію мономера визначали за даними дилатометричних вимірювань або хроматографічного аналізу залежно від техніки проведення процесу. За визначеними величинами конверсії будувались кінетичні криві полімеризації.

За першим методом реакцію проводили у цільнопаяному дилатометрі з перемішуванням реакційної суміші за допомогою магнітної мішалки. У дилатометр завантажували ЦМ і додавали розраховані кількості очищеного мономера та бідистильованої води, щоби концентрація АН становила 2 моль·л<sup>-1</sup>. Реакційну суміш багаторазово вакуумували та продували аргоном. Ступінь конверсії мономера (S, %), що вступив у реакцію полімеризації, розраховували за величиною контракції об'єму, користуючись рівнянням:

$$S = \frac{\Delta V \cdot 100}{V_o \cdot \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_p}\right)}, \quad (1)$$

де  $\Delta V$  – зміна об'єму реакційної суміші у визначений момент часу, м<sup>3</sup>;  $\rho_m$  – густина мономера, кг·м<sup>-3</sup>;  $\rho_p$  – густина полімеру, кг·м<sup>-3</sup>;  $V_o$  – початковий об'єм мономера, м<sup>3</sup>.

За іншим методом процес проводили у двогорлому скляному реакторі, оснащеному зворотним холодильником; перемішування реакційної суміші проводилось механічною мішалкою. Об'єм реакційної суміші становив 50 мл, маса ЦМ – 1 г, масове співвідношення ЦМ : АН = 1 : 1, що відповідає [АН] = 0,37 моль·л<sup>-1</sup>. Перед початком процесу полімеризації зразок ЦМ просочувався відповідною кількістю АН за кімнатної температури, після чого у реактор додавали розчинник і вмикали перемішування і нагрів реакційної суміші. Під час полімеризації було зафіксовано утворення незначної кількості неприщепленого полімеру у вигляді латексних частинок, які формуються, імовірно, у результаті гомогенної нуклеації при полімеризації АН у водній фазі за рахунок низькомолекулярних радикалів, що утворюються під час розпаду іммобілізованого на целюлозі олігомерного пероксидного ініціатора ВЕП-МА. Усунення небажаного процесу латексоутворення, а отже, зменшення кількості неприщепленого полімеру досягалось проведенням процесу в присутності електроліту – гідрокарбонату натрію при концентрації [NaHCO<sub>3</sub>] = 0,25 мас. %.

Для визначення конверсії мономера відбирали пробу реакційної суміші об'ємом  $\approx 1$  мл та проводили екстракцію непрореагованого мономера органічним розчинником (толуеном), який додавали до відібраної проби у кількості  $\approx 1$  мл та ретельно струшували. Після розшарування суміші обережно відбирали верхній шар органічного розчинника та визначали в ньому вміст залишкового мономера за допомогою хроматографічного аналізу, який проводили методом внутрішнього стандарту на газо-рідинному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за таких умов: колонка 3×3000 мм, адсорбент Ynerton Super (фракція 0,125...0,16 мм), модифікований 5 % Carbowax 40M; швидкість потоку газу-носія (гелію) – 25 мл·хв<sup>-1</sup>; детектор – катарометр, струм моста 150 мА. Температури: випаровувача – 393 К, термостату колонок – 353 К, детектора – 423 К.

Ступінь конверсії (S<sub>x</sub>, %) розраховували за формулою (2):

$$S_x = \frac{100 - m_3}{m_m \cdot 100}, \quad (2)$$

для чого визначались такі величини:

$$m_1 = \frac{m_s \cdot k \cdot S_m}{S_s}; \quad (3)$$

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot m_{r1}}{m_{r2}}; \quad (4)$$

$$m_3 = \frac{m_2 \cdot m_{\Sigma}}{m_{p1}}; \quad (5)$$

де  $m_m$  – початкова маса завантаженого у досліді мономера, г;  $m_1$  – маса мономера в пробі органічного розчинника, що був відібраний після екстракції, г;  $m_2$  – загальна маса мономера, що екстрагувався органічним розчинником, г;  $m_3$  – маса мономера в реакційній суміші на момент відбору проби, г;  $m_s$  – маса стандарту, г;  $S_m$  – інтегральний сигнал піку мономера, мВ·с;  $S_s$  – інтегральний сигнал піку стандарту, мВ·с;  $k$  – градувальний коефіцієнт компонента, що визначається;  $m_{r1}$  – маса органічного розчинника, доданого до реакційної суміші, г;  $m_{r2}$  – маса

органічного розчинника, що був відібраний після екстракції для хроматографічного аналізу, г;  $m_{\Sigma}$  – загальна маса реакційної суміші при завантаженні, г;  $m_{p1}$  – маса проби, що була відібрана, г.

Досліджувався вплив концентрації мономера та співвідношення АН:ЦМ в системі на кінетику процесу графт-полімеризації та вихід прищеплених кополімерів. З аналізу кінетичних кривих, поданих на рис. 1 і 2, можна зробити такі основні висновки. Із збільшенням концентрації АН зростає швидкість процесу та зменшується час, необхідний для його завершення. Так, при концентрації мономера в системі  $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  і співвідношенні АН:ЦМ = 1:1 (рис. 1, А) повне вичерпання мономера відбувається за  $\approx 75 \text{ хв}$ , тоді як при зменшенні концентрації реагуючих речовин приблизно в 6 разів (рис. 2, А) для цього потрібно більше 7 годин. Ще сильніший вплив на кінетику процесу має концентрація ініціюючих центрів. Зменшення кількості доданої ЦМ (рис. 1, Б) або зниження вмісту пероксидних груп на поверхні целюлози (рис. 2, Б) не тільки уповільнює процес, але й суттєво понижуює величини максимально досяжної конверсії АН.

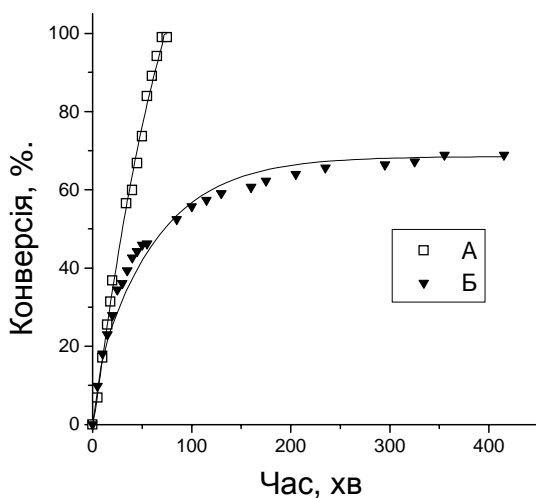


Рис. 1. Кінетичні криві графт-полімеризації АН на ЦМ при їх різних співвідношеннях:

А) 1:1; Б) 1:0,5.

Умови:  $[АН] = 2,0 \text{ моль} / \text{л}$ ; ЦМ з  $[O_{акт.}] = 0,7 \%$

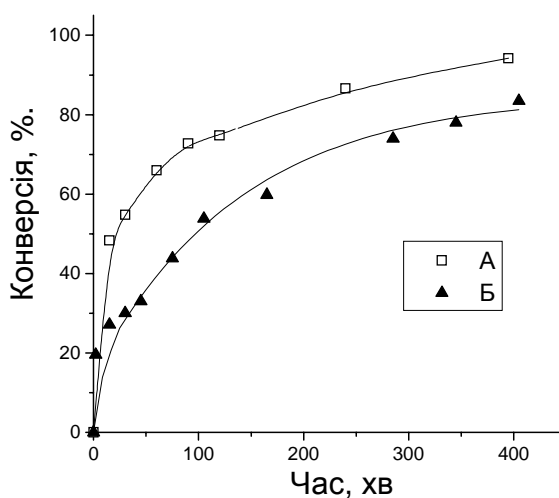


Рис. 2. Кінетичні криві графт-полімеризації АН на ЦМ з різним вмістом  $[O_{акт.}]$ :

А) 0,7 %; Б) 0,2 %.

Умови:  $[АН] = 0,37 \text{ моль} / \text{л}$ ; ЦМ : АН=1:1

По досягненні максимальної конверсії реакційну суміш охолоджували та обережно декантували розчин з осаду. Осад багаторазово промивали від неприщепленого поліакрилонітрилу (ПАН) диметилформамідом, після чого його висушували за підвищеної температури та пониженому тиску. Одержані й очищені таким чином зразки графт-кополімерів аналізувались на вміст зв'язаного нітрогену для визначення кількості прищепленого ПАН, досліджувались за допомогою ІЧ-спектроскопії та піддавались термомеханічним випробуванням.

Цікаво відмітити, що концентрації АН і ЦМ впливають не тільки на швидкість процесу, але й на вихід прищепленого кополімеру. Так, при однаковому співвідношенні АН:ЦМ = 1:1, але їх різній концентрації у системі кількість прищепленого до целюлози ПАН становить 61,1 % при  $[АН] = 2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  і 41,8 % при  $[АН] = 0,37 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , що зумовлене відмінностями у ефективності прищеплення (ЕП), тобто відношенні прищепленого ПАН до його загальної кількості, утвореної при полімеризації АН. За вказаних умов ЕП дорівнювала 60,1 і 41,8 %, відповідно.

Наявність прищепленого полімеру на поверхні целюлози було доведено ІЧ-спектроскопією по характерній смузі поглинання  $\nu(C\equiv N) = 2240 \text{ см}^{-1}$ .

Термомеханічна поведінка полімерних матеріалів є важливою характеристикою, що визначає умови їх можливого використання. Для випробувань досліджуваний матеріал пресувався у таблетку діаметром  $\approx 8 \text{ мм}$  та висотою 2...3 мм, на ручному гвинтовому пресі. Термомеханічні дослідження проводились на приладі FVW R7/90, в якому матеріал нагрівається з постійною швидкістю

(50 °С·год<sup>-1</sup>) і піддається стисненню за допомогою циліндричної, відшліфованої знизу і навантаженої зверху гирею 5 кгс сталевий голки з площею поперечного перерізу 1 мм<sup>2</sup>, яка встановлюється вертикально на горизонтально розташовану пробу. Через певні проміжки часу фіксуються величина заглиблення голки ( $\delta h$ ) та температура зразка.

Для порівняльних досліджень були взяті такі зразки: 1) одержаний у результаті графт-полімеризації АН на ЦМ композитний матеріал, що складався з прищепленого кополімеру АН на ЦМ (ЦМ-*gr*-ПАН) і неприщепленого ПАН при їх співвідношенні  $\approx 1:1$ ; 2) механічна суміш вихідної целюлози з ПАН при співвідношенні  $\approx 1:1$ ; 3) вихідна целюлоза. Одержані термомеханічні криві наведені на рис. 3.

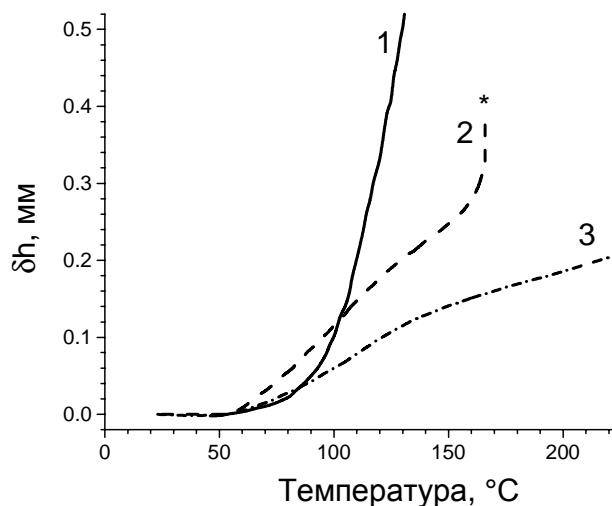


Рис. 3. Термомеханічні криві зразків целюлози:  
 1 – ЦМ-*gr*-ПАН : ПАН = 1:1; 2 – вихідна целюлоза : ПАН = 1:1;  
 3 – вихідна целюлоза. Зірочкою (\*) позначена точка розриву зразка

Перш за все звертає на себе увагу суттєва відмінність у формах термомеханічних кривих. Найслабша залежність величини деформації від температури спостерігається, як і очікувалось, для немодифікованої целюлози (рис. 3, крива 3), оскільки вона не є термопластичним матеріалом. Композит, одержаний механічним змішуванням целюлози з ПАН, має термопластичні властивості і при досягненні певної температури (166 °С) спостерігається його течія (рис. 3, крива 2). Недоліком цього матеріалу є суттєве зростання деформації, починаючи вже з температури  $\approx 50$  °С, що сильно обмежує області його застосування. Композитний матеріал, одержаний під час полімеризації АН при ініціюванні пероксидним олігомером з поверхні ЦМ, також володіє термопластичними властивостями, але, на відміну від попереднього, відчутне збільшення деформації в нього відбувається при  $T > 80$  °С (рис. 3, крива 1). Це, імовірно, пов'язане з тим, що частина макромолекул ПАН є прищепленою до поверхні целюлози, а отже, має понижену рухливість.

**Висновки.** У результаті полімеризації АН у водному середовищі, ініційованої іммобілізованим на поверхні целюлози пероксидним олігомером ВЕП-МА, одержано композитні полімерні матеріали, які, завдяки формуванню прищеплених кополімерів, мають кращі фізико-механічні властивості при підвищених температурах, ніж композити, одержані простим механічним змішуванням целюлози з ПАН.

1. Narayan R., Biermann C.J., Hunt M.O., Horn D.P. Cellulose Graft Copolymers for Potential Adhesive Applications // *Adhesives from Renewable Resoirrce.* – 1989. – № 4. – P. 337–354. 2. *Прогрес полимерной химии / Под ред. члена-корр. АН СССР В.В. Коршака.* – М.: Наука, 1969. – С. 158–197. 3. Carlmark A., Malmström E. Atom Transfer Radical Polymerization from Cellulose Fibers at Ambient Temperature // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124, № 6. – P. 900–901. 4. Voronov S., Donchak V., Harhai H., Tokarev V., Fernandez C. Peroxide macro-initiator for improving biodegradability of polymers

// *Polym. Int.* – 2001. – Vol. 50, № 6. – P. 688–692. 5. Деклараційний патент на винахід 64506 А. Спосіб модифікації целюлозних матеріалів / М.Р. Чобіт, С.А. Воронов, В.С. Токарев. – № 2003065579; Заявл. 17.06.2003; Опубл. 16.02.2004. 6. Чобіт М.Р., Токарев В.С., Воронов С.А. Модифікація целюлози функціональними олігопероксидами для одержання багатокомпонентних систем // ДАН України.– 2003.– № 3.– С. 156–161. 7. Чобіт М.Р., Троценко С.С., Монцібович Р.О., Токарев В.С. Модифікація целюлози пероксидним коолігомером з ангідридними групами // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2000. – № 395. – С. 129–132.

УДК 547.661.729

Ю.В. Панченко, С.А. Воронов

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії

## ПЕРОКСИДНІ МОНОМЕРИ ЄНІНОВОГО РЯДУ

© Панченко Ю.В., Воронов С.А., 2005

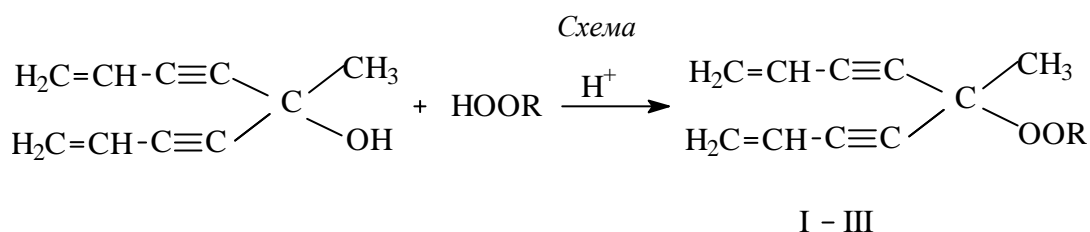
Алкілюванням пероксиду водню та трет-алкілгідропероксидів 5-метил-1,8-нонадієн-3,6-діїн-5-олом були синтезовані відповідні гідропероксид та пероксиди. Показано, що пероксидні мономери можна використати для модифікації полімерних матеріалів із метою покращання їх експлуатаційних характеристик.

Corresponding hydroperoxide and peroxides were synthesized by alkylation of hydrogen peroxide and tert-alkylhydroperoxides by 5-methyl-1,8-nonadiene-3,6-diyn-5-ol. It was shown that peroxide monomers can be used for modification of polymer materials with the purpose of improving their in-use performance.

**Постановка проблеми.** Пероксидні мономери, які мають у молекулі одночасно спряжену систему подвійного та потрійного зв'язків, а також пероксидну групу, знайшли широке застосування у різноманітних процесах одержання пероксиднофункціональних кополімерів, латексів та ПАР як вулканізуючі та структуруючі добавки [1]. Тому актуальною залишається задача створення пероксидних сполук нових типів, які мають активні функціональні групи, що дозволяє регулювати властивості полімерів, одержаних із їх використанням.

**Мета роботи.** Синтез нових пероксидних мономерів, які мають у своїй будові два угруповання із системою спряжених зв'язків, що забезпечує процес полімеризації, та пероксидні групи різної природи, які можуть генерувати вільні радикали.

Спосіб одержання таких пероксидних сполук базується на реакції алкілювання пероксиду водню або трет-алкілгідропероксидів відповідним біс(єніновим) спиртом у кислому середовищі у присутності інгібітора полімеризації за схемою:



де, R = H (I); C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (II); C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III)