



УДК 678.01:665.3

© 2011

В. О. Віленський, член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча,
Т. В. Дмитрієва, Л. А. Гончаренко, В. І. Бортницький, Г. Є. Глієва

Реакційноздатні похідні ріпакової олії для полімерних компаундів

Продукти хімічної модифікації ріпакової олії (РО) досліджено FTIR спектроскопічним, мас-спектрометричним, теплофізичним, термогравіметричним методами. Встановлено, що нарощування молекулярної маси РО зменшує її здатність до кристалізації та полегшує термодеструкцію. Поява в ланцюзі РО епоксидних або гідроксильних груп змінює характеристики термічної стійкості продуктів.

Актуальним напрямом сучасної хімічної технології є пошук альтернативних джерел, зокрема природновідновлюваних, реакційноздатних мономерів для полімерної хімії [1–6].

Мета пропонованої роботи — вивчення умов функціоналізації ріпакової олії та дослідження структури, теплофізичних і термічних властивостей її реакційноздатних похідних. Відомо, що промислова ріпакова олія (РО) містить вільні жирні кислоти, кількість яких залежить від природних чинників і змінюється від 4 до 20%, тому РО додатково очищували (РО_{очищ}) за методикою, описаною в статті [7].

Відомий спосіб отримання поліолів із епоксидованих рослинних олій у присутності каталізаторів (фторопохідних металів) [8]. При дослідженні хімічного процесу модифікування РО було встановлено, що реакцію розкриття подвійних зв'язків можна далі спрямувати в бік формування епоксигруп (цільова реакція), або створити такі умови, за яких побічна реакція окиснення оксиранових циклів і утворення гідроксильних груп стає переважною. Сульфокатіоніт вибірково каталізує реакцію епоксидування РО, тоді як концентрована H₂SO₄ у кількості 1–2% маси водної фази є універсальним каталізатором даного синтезу. Окисник — надоцтова кислота CH₃CO₃H, утворювана *in situ* в присутності водного розчину пероксиду водню H₂O₂.

У даному дослідженні РО модифікували способом безперервного синтезу через стадію формування епоксидних циклів з подальшою конверсією їх у 1,5–2,0 гідроксильні групи на кожен цикл –CH–(O)–CH–. Як каталізатор використовували концентровану H₂SO₄. Конверсія оксиранових циклів у ОН-групи підтверджується аналітичними і FTIR спектроскопічними методами. Епоксидований продукт — в'язка маса світло-жовтого кольору; гідроксильований продукт — біла тверда воскоподібна маса, яка плавиться при 70–80 °С. Характеристики

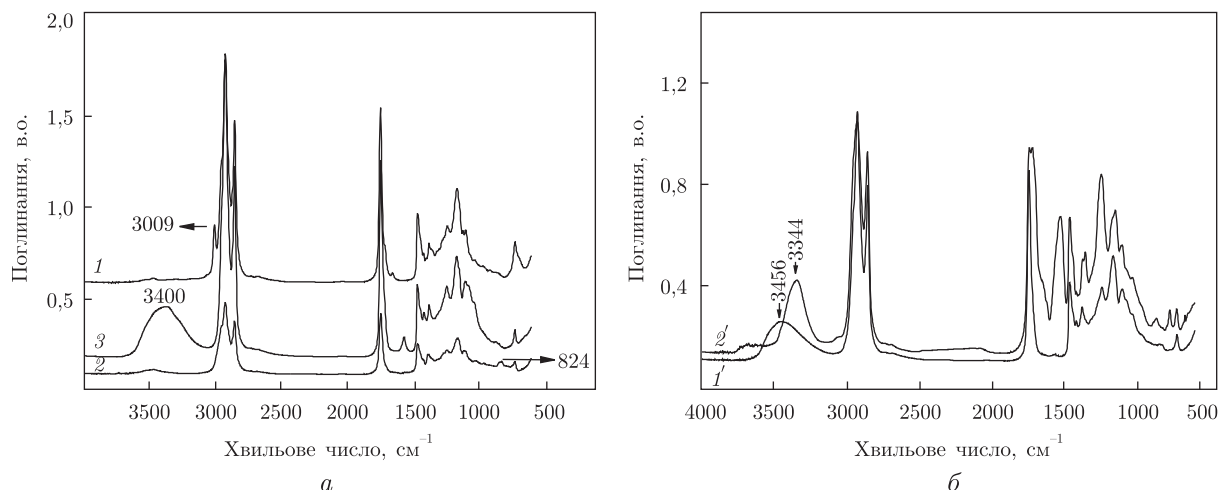


Рис. 1. FTIR-спектри зразків: *a* – РО (1), ЕРО (2) й ГРО (3); *б* – ГРО (1') та олігоуретану на її основі (2')

зразків РО та продуктів її модифікації – епоксидованої ріпакової олії (ЕРО) і гідроксильованої ріпакової олії (ГРО) – наведено в табл. 1.

FTIR-спектри вихідної РО (РО_{вих}) та продуктів її модифікації ілюструє рис. 1, *a*. Наявність на кривій 1 смуг поглинання при 3009 й 1654 см⁻¹ є ознакою присутності подвійних зв'язків. Смуги коливань 2996 й 2885 см⁻¹ характеризують симетричні та асиметричні валентні коливання СН₂-груп. В області 1750 см⁻¹ є смуга валентних коливань карбонільних груп, які належать залишкам жирних кислот. При окисненні подвійних зв'язків (крива 2) формуються оксиранові цикли з частотою прояву 824 см⁻¹, наслідком чого є виключення зі спектра смуг 3009 й 1654 см⁻¹. Сильна широка смуга 3468 см⁻¹ (крива 3) свідчить про появу ОН-груп, а про глибину конверсії епоксигруп у гідроксильні – відсутність смуги 824 см⁻¹.

Велику увагу приділяють дослідженню комплексу структура – властивості поліуретанових сполук на основі поліолів – продуктів модифікації соєвої олії [9, 10]. Нами проведено попередні дослідження з отримання уретановмісних компаундів на основі ГРО та 2,4-, 2,6-толуїлендіізоціанату (див. рис. 1, *б*). Наведені спектри свідчать про формування уретанових груп (смуга при 3344 см⁻¹), а відсутність смуги 3456 см⁻¹ – про повноту конверсії ОН-груп в уретанові. Отриманий олігоуретан – в'язка клейка маса темно-жовтого кольору, її можна використовувати як герметик.

Термостійкість продуктів модифікації РО оцінювали за допомогою термогравіметричного (ТГА) та диференціального термогравіметричного (ДТГА) аналізів. На рис. 2 наведено криві ТГА (1) та ДТГА (2) вихідної РО та продуктів її модифікації. З рис. 2, *a* видно, що втрата 5% маси РО відбувається при 214 °С, а сама крива втрат містить дві області: в інтервалі температур від 175 до 360 °С відбувається лінійний швидкий процес втрати

Таблиця 1. Деякі хімічні характеристики зразків ріпакової олії

Зразок	Густина, г/см ³	Еквівалент С=C-груп	Йодне число	Кислотне число	Епоксидне число
РО _{вих}	0,915	0,433	110	7,80	—
РО _{очищ}	0,919	0,433	111	7,60	—
ЕРО	0,828	—	1,61	0,87	5,860
ГРО	1,055	—	7,18	1,68	0,013

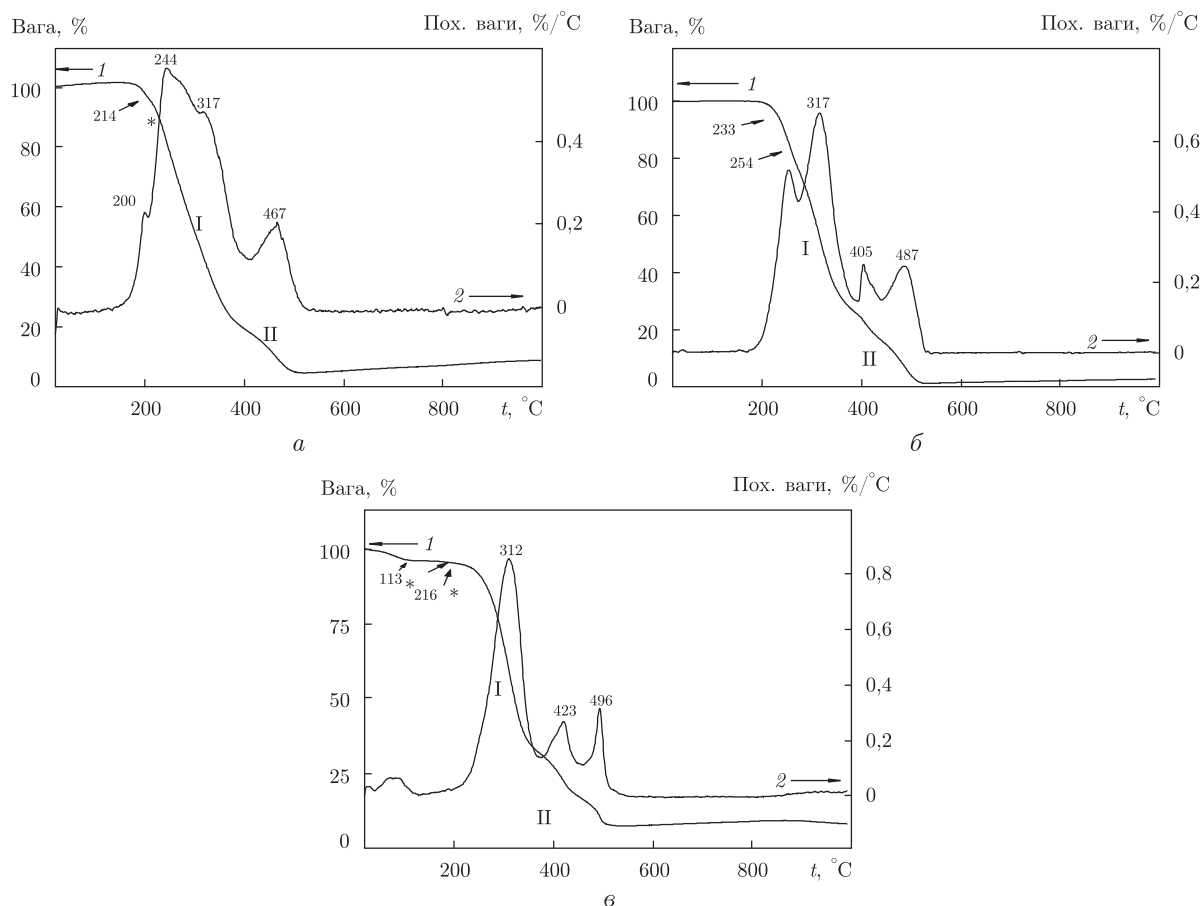


Рис. 2. Криві ТГА (1) й ДТГА (2) зразків: а – РО; б – ЕРО; в – ГРО

маси, а від 387 до 510 $^{\circ}\text{C}$ — нелінійний і з меншою швидкістю. Виходячи з інтенсивності максимумів ДТГА, які характеризують будову РО, цілком вірогідним буде пов'язати область I, по-перше, з руйнуванням ланцюгів РО у місцях етерних зв'язків і, по-друге, з руйнуванням подвійних зв'язків у групах $-\text{CH}=\text{CH}-$, оскільки відомо, що реакції етерифікації ненасичених кислот відбуваються в інтервалі температур від 130 до 190 $^{\circ}\text{C}$. Другий максимум, на нашу думку, описує процес карбонізації фрагментів ланцюга РО. Більшу термостійкість епоксидованого продукту порівняно з вихідною РО можна пояснити появою оксиранових циклів у структурі ланцюгів, проявом чого є зростанням температури втрати 5% маси зразка до 233 $^{\circ}\text{C}$. Збільшення кута нахилу кривої втрати маси на одиницю температури (див. рис. 2, б) свідчить, що деструкції піддаються елементи однієї структури. Зміна форми ДТГА-кривої, яка характеризується набором піків, є, імовірно, наслідком розділення максимумів при 254 та 487 $^{\circ}\text{C}$. Згідно з роботою [11], максимум при 254 $^{\circ}\text{C}$ можна ідентифікувати як прояв у складі тригліцеридів вільних жирних кислот, кількість яких може досягати 20%.

Дослідження термостійкості поліолів методами ДТГА і ТГА (див. рис. 2, в) показало, що в результаті модифікування отримано продукти, в яких зазначена характеристика відрізняється як від вихідної РО (рис. 2, а), так і від її епоксидованого аналога (рис. 2, б). Перегин на кривій рис. 2, в у температурній області 113 $^{\circ}\text{C}$ свідчить про наявність залишків зв'язаної

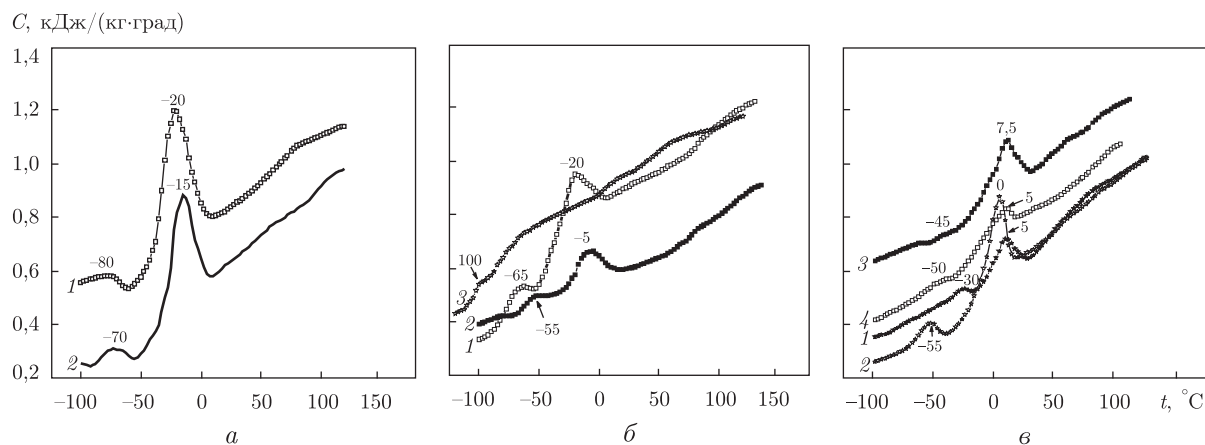


Рис. 3. Температурна залежність питомої теплоємності зразків РО: *a* — вихідна РО (1), очищена РО (2); *б* — прогрійтої при таких температурах, °С: 280 (1); 300 (2); 320 (3); *в* — гідроксильованих ГРО (1), ГРО/280 (2), ГРО/300 (3), ГРО/320 (4)

води. Криві ТГА поліолу й вихідної РО досить подібні, оскільки складаються з двох областей втрати маси (див. вище), проте їхнє положення вказує на те, що присутність ОН-груп робить ланцюг олігоспиртів чутливішим до дії температури. Це підтверджується тим, що процес зміни механізму руйнування структури поліолу зміщується в низькотемпературну область (357 °С) і зростає втрата маси зразка. Масимуми на кривій ДТГА при 312, 423 й 496 °С є відображенням складності структури ланцюгів. У низькотемпературній області їхня поведінка подібна до поведінки РО, тоді як в області високих температур, яку ми пов'язуємо з карбонізацією залишків олігоспиртів, зберігаються два максимуми, які відповідають певним процесам термодеструкції з різною енергією когезії.

Встановлені вище відмінності в структурі та термостійкості РО і продуктів її модифікації було доповнено дослідженням питомої теплоємності C_p (кДж/(кг · град)) в інтервалі температур від -120 до 150 °С. На рис. 3 наведено термограми, а в табл. 2 — аналітичні характеристики температурних переходів відповідних зразків. На рис. 3, *a* показано термограми зразків РО вихідної та очищеної. Видно, що ці продукти характеризуються фазовим переходом з максимумом в інтервалі температур від -15 до -25 °С, що підтверджує здат-

Таблиця 2. Теплофізичні характеристики зразків ріпакової олії вихідної та модифікованої

Зразок / температура обробки	Температурні переходи									
	релаксаційний			фазовий						
	$t_{\text{поч}},$ °С	$t_{\text{макс}},$ °С	$\Delta C_p,$ кДж/ (кг · град)	$t_{\text{поч}},$ °С	$t_{\text{макс}},$ °С	$\Delta t_{\text{пл}},$ °С	$\Delta C_p,$ кДж/ (кг · град)	$\Delta H_{\text{пл}},$ кДж/кг	$\tau_{\text{пл}},$ с	$\Delta H/\tau,$ кДж/(кг·с)
РО _{вих}	-83	-70	0,046	-43	-15	28	0,54	36,21	777,78	0,046
РО _{очищ}	—	—	—	-58	-23	35	0,65	55,26	972,20	0,057
РО/280	-83	-75	0,121	-68	-20	28	0,38	24,27	777,78	0,031
РО/300	-69	-55	0,067	-35	-8	27	0,61	11,76	750,00	0,016
РО/320	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ГРО _{очищ}	-38	-30	0,030	-18	5	23	0,19	9,55	638,89	0,015
ГРО/280	-73	-55	0,091	-23	0	23	0,40	18,23	638,89	0,029
ГРО/300	-58	-48	0,024	-30	5	35	0,31	17,53	972,20	0,018
ГРО/320	-62	-50	0,041	-25	2	27	0,18	4,96	750,00	0,007

ність РО до кристалізації при низьких температурах. Очищення РО від вільних жирних кислот, тобто видалення низькомолекулярних фрагментів, які можуть обмежувати рухливість ланцюгів РО, призводить до стрибка теплоємності та збільшення інтервалу склування, ентальпії і тривалості фазового переходу (див. табл. 2).

Теплофізичні характеристики очищеної РО, підданої дії термічного нарощування молекулярної маси (ТНММ) наведено на рис. 3, б. Відомо [12, 13], що процес нарощування молекулярної маси РО відбувається шляхом розгалуження її ланцюгів при хімічному міжланцюговому зшиванні за рахунок розриву подвійних зв'язків, що підтверджують термограми (див. рис. 3, б). Видно, що ендотермічний максимум при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, який спостерігається на зразку РО/280, істотно менший, ніж відповідний перехід у вихідній РО. Підвищення температури полімеризації до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ обмежує кристалізацію ланцюгів, а при $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ здатність до кристалізації втрачається. Водночас розгалуження ланцюгів тригліцеридів і формування сітки підвищує температуру склування до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ і збільшує питому теплоємність зазначених зразків в усьому дослідженому температурному інтервалі.

Результати ДСК-дослідження поліолів на основі РО (див. рис. 3, в) свідчать, що поява гідроксильних груп у ланцюгах тригліцеридів вплинула на кристалізацію етерів жирних кислот. Про це свідчить зростання температури максимуму ендотермічного переходу від -20 до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Слід зазначити, що обмеження здатності до кристалізації з підвищенням температури ТНММ зберігається і в зразках ГРО. Аналізуючи дані табл. 2, можна зробити висновок, що наростання ступеня міжмолекулярної зшивки ланцюгів тригліцеридів зменшує інтервал плавлення і ентальпію фазового переходу.

Відомо, що термічна полімеризація соєвої олії супроводжується виділенням летких компонентів [12]. З метою визначення впливу ТНММ на РО бажано було дослідити її здатність до термодеструкції. Термодеструкцію зразків вивчали методом піролітичної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі МХ 1321, який визначає леткі продукти в діапазоні масових чисел 1–4000. Обробку мас-спектрів летких продуктів зразків РО та її модифікацій проводили за допомогою комп'ютерної програми, яка дає змогу реєструвати інтенсивність кожного продукту деструкції за її інтегральною площею під відповідним піком. З характеристичних мас-спектрів було визначено термостабільність до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ та якісний і кількісний склад летких продуктів. На рис. 4, а наведено температурні залежності загального іонного струму (J) виділення летких продуктів термодеструкції РО (крива 1) та очищеної РО (крива 2), а на рис. 4, б — зразків, підданих ТНММ: РО/280 (крива 1), РО/300 (крива 2) і РО/320 (крива 3).

Як видно з рис. 4 і з табл. 3, температурний інтервал розкладу РО лежить у межах $150\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ з найбільшим максимумом загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції ($J = 85$ у.о.) при $356\text{ }^{\circ}\text{C}$. Загальна кількість іонних фрагментів у зоні цього максимуму становить 51 од. Для очищеної РО цілком очікуваним є істотне зниження (у 4,5 раза) інтенсивності загального іонного струму (див. рис. 4, а, табл. 3), а також зниження загальної кількості іонних фрагментів до 43 од. в області максимуму $264\text{ }^{\circ}\text{C}$, оскільки низькомолекулярні домішки легко піддаються термодеструкції.

У зразках, підданих ТНММ, максимумами виділення летких продуктів деструкції зміщуються в бік нижчих температур, найбільший максимум з $356\text{ }^{\circ}\text{C}$ для РО зсувається в область $317\text{--}327\text{ }^{\circ}\text{C}$ для зразків РО/280, РО/300 і РО/320 (див. рис. 4, б). При цьому збільшується інтенсивність загального іонного струму і кількість іонних фрагментів (див. табл. 3).

Проаналізовано кількість іонних фрагментів, які виділяються під час термодеструкції РО, і склад летких продуктів. Значна кількість серед них кисневмісних продуктів свідчить

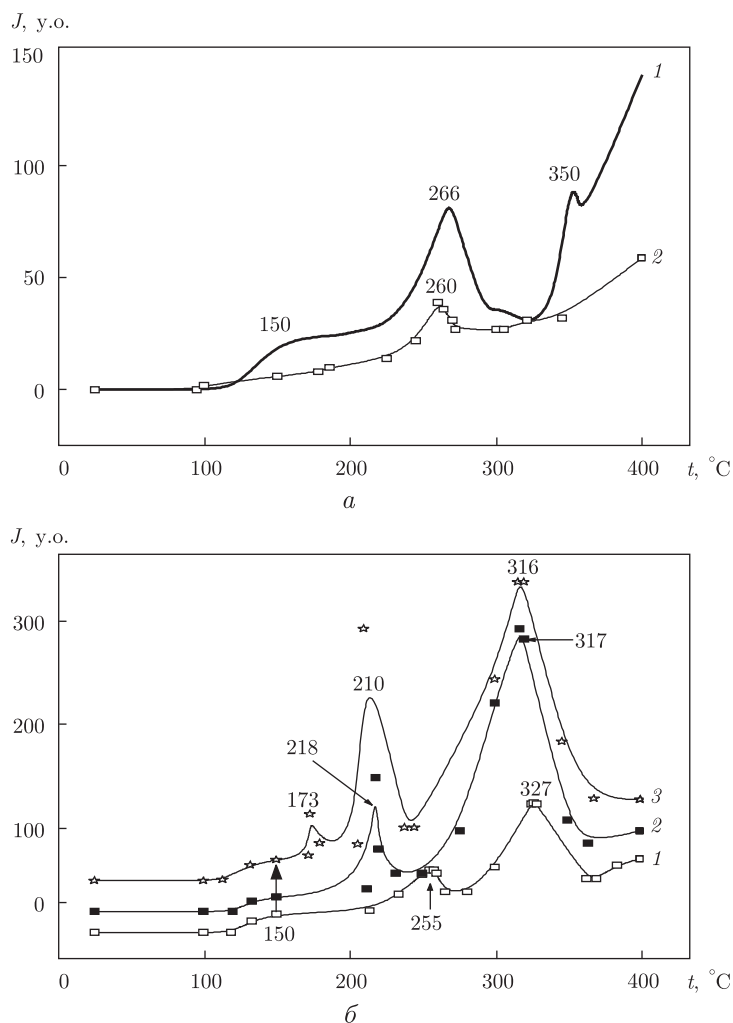


Рис. 4. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків РО: *a* – вихідна РО (1), очищена РО (2); *б* – прогріта при таких температурах, °С: 280 (1), 300 (2), 320 (3)

про можливість реакцій між радикалами, утворюваними при термодеструкції. Такий висновок підтверджує, наприклад, наявність фрагментів з МЧ 18 і відповідна величина іонного струму за таких температурних умов, коли існування вільних молекул H_2O неможливе. До того ж кількість іонних фрагментів зростає з підвищенням температури модифікації РО (див. табл. 3), а їхній склад залишається сталим. Наведемо характеристичні спектри летких продуктів термодеструкції зразків РО:

РО_{вих} при 356 °С; m/z дорівнює: 18, 28, 55, 41, 43;

РО_{очищ} при 264 °С; m/z дорівнює: 18, 17, 44, 45, 28;

РО/280 при 327 °С; m/z дорівнює: 18, 55, 43, 41, 27;

РО/300 при 317 °С; m/z дорівнює: 43, 18, 81, 55, 41;

РО/320 при 320 °С; m/z дорівнює: 43, 18, 55, 41, 27.

Таким чином, проведені дослідження із залученням структурних та теплофізичних методів підтвердили доцільність поетапної модифікації ріпакової олії з метою створення на

Таблиця 3. Характеристики* термодеструкції залежно від температури піролізу

Зразок/ температура обробки	t , °C	J , у. о.	ΣJ , у. о.	K , о.	ΣK , о.
PO _{вих}	150	23	191	18	94
	270	83		37	
	356	85		39	
PO _{очищ}	150	6	42	11	43
	264	36		32	
PO/280	150	18	256	14	116
	250	56		33	
	260	57		27	
	327	125		42	
PO/300	150	14	653	10	190
	218	129		37	
	250	37		25	
	300	201		56	
	317	272		62	
PO/320	150	20	810	14	221
	173	64		27	
	210	243		58	
	300	194		54	
	320	289		68	

* t — температура розкладання; J — загальний іонний струм виділення летких продуктів термодеструкції; K — кількість іонних фрагментів, які виділяються під час термодеструкції.

її основі реакційноздатних олігомерних адуктів, а саме гліцидилових етерів та поліолів. Зразки, які піддані дії термічного нарощування молекулярної маси, втрачають здатність до кристалізації, що зменшує гетерогенність їхньої структури і робить властивості більш прогнозованими. Показано можливість подальшого отримання на основі модифікованої РО полімерів та композитів зі здатністю до біодеструкції, що зменшить екологічне навантаження на довкілля.

1. *Seniha G. F., Yusuf Y., Tuncer E. A.* Polymers from triglyceride oils // *Prog. Polym. Sci.* – 2006. – **31**. – P. 633–670.
2. *Sharma V., Kundu P. P.* Addition polymers from natural oils // *Ibid.* – 2006. – **31**. – P. 983–1008.
3. *Sharma V., Kundu P. P.* Condensation polymers from natural oils // *Ibid.* – 2008. – **33**. – P. 1199–1215.
4. *Perepelkin K.* Polymeric materials of the future based on renewable plant resources and biotechnologies: fibres, films, plastics // *Fibre Chem.* – 2005. – **37**. – P. 417–430.
5. *Tian D., Ross J. S.* Eco-innovations in floor-covering materials: biobased elastomeric materials based on castor oil // *Proc. 11th Ann. Green Chem. Eng. Conf.* – 2007. – No 1. – P. 161.
6. *Georgogianni K. G., Katsoulidis A. K., Pomonis P. J. et al.* Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalyst // *Fuel Proc. Technol.* – 2006. – **90**. – P. 1016–1022.
7. *Ruiz-Mendez M. V., Posada de la Paz M., Blount B. et al.* Characteristics of denatured rapeseed oil during storage and refining process // *Grasas y Aceites.* – 2000. – **51**, No 5. – P. 355–360.
8. *Guo A., Demydov D., Zhang W., Petrovic Z. S.* Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil // *J. Polym. and Environment.* – 2002. – **10**, No 1./2. – P. 49–52.
9. *Ionescu M., Petrovic Z. S., Wan X.* Ethoxylated Soybean Polyols for Polyurethanes // *Ibid.* – 2007. – **15**, No 4. – P. 237–243.
10. *Guo A., Zhang W., Petrovic Z. S.* Structure-property relationships in polyurethanes derived from soybean oil // *J. Mater. Sci.* – 2006. – **41**, No 15. – P. 4914–4920.
11. *Litwinenko G., Daniluk A., Kasprzycka-Guttman T.* Differential Scanning Calorimetry Study on the Oxidation of C₁₂–C₁₈ Saturated Fatty Acids and Their Esters // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* – 1999. – **76**, No 6. – P. 655–657.

12. Erhan S. Z., Sheng Q., Hwang H. S. Volatile by-products during heat polymerization of soybean oil // *Ibid.* – 2002. – **80**. – P. 177–180.
13. Kiatsimkul P.-P., Suppes G. J., Hsieh F.-H. Preparation of high hydroxyl equivalent weight Polyols from vegetable oils // *Indust. crops and prod.* – 2008. – **27**. – P. 257–264.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 22.11.2010

V. O. Vilensky, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. Yu. Kercha**,
T. V. Dmitrieva, **L. A. Goncharenko**, **V. I. Bortnicky**, **G. E. Glieva**

Reactive products of rapeseed oil for polymer compounds

Products of a chemical modification of rapeseed oils have been studied by FTIR-spectroscopy, mass-spectrometry, and thermophysical methods. It is established that the heat polymerization of rapeseed oil decreases its crystallization ability and facilitates thermodestruction processes. The appearance of epoxy cycles or hydroxyl groups in molecular chains changes the thermoresistivity of products.