

БІОМАСА – СИРОВИНА ДЛЯ ПОЛІМЕРНИХ І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Каратєєв А.М.

Національний технічний університет – «Харківський політехнічний інститут»

Реалії сучасності – обмеженість енергетичних ресурсів та їх швидко зростаюче споживання, безперервне збільшення цін на нафту та газ, підвищення концентрації CO_2 в атмосфері планети та інші проблеми, які стали очевидними, потребують перегляду існуючої практики використання ресурсів Планети.

Ресурсна обмеженість примушує знову повернутись до відновлювальних джерел - старим та новим, які в змозі служити людству в постійному та раціональному задоволенні потреб в енергії та матеріалах.

Для рішення поставленої проблеми рослинний світ та його потенціал не тільки далеко не вичерпаний, більш того, з врахуванням вже існуючих досягнень біотехнології, подальшого прогресу хімії та біології – тільки відкриває свої можливості, у зв'язку з тим, що це є ланка природного круговороту вуглецю.

Наші дослідження відносяться до використання продуктів хімічної переробки пентозанної сировини – відходів сільськогосподарського виробництва, з яких одержують фурфурол, фурфуриловий спирт, фурфурилгліцидний естер (ЕФУ) і нові мономери на його основі як вихідні поліфункціональні сполуки для синтезу нових лінійних та сітчастих полімерів з комплексом замовлених властивостей в залежності від складу та будови вихідних мономерів.

Як видно з представленої схеми 1, взаємодія ЕФУ з малеїновим ангідридом, малеїмідом, малеїмідом 2,4,6 – трибромбензолу свідчить про проходження реакції дієнового синтезу з утворенням адуктів Дільса-Альдера (ДА), а також лінійних поліфункціональних мономерів.

Кінетичні закономірності реакцій вивчено за допомогою диференційно-скануючої калориметрії (ДСК). Як каталізатори полімеризації досліджені комплексні онієві солі загальної формули $\text{R}_4\text{N}^+\cdot\text{MeHal}_{x+1}^-$ та $\text{R}_4\text{P}^+\cdot\text{MeHal}_{x+1}^-$, де R_4N^+ та R_4P^+ – катіони четвертинних амонієвих або фосфонієвих солей, MeHal_{x+1}^- – аніони галогенідів металів, де $\text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$.

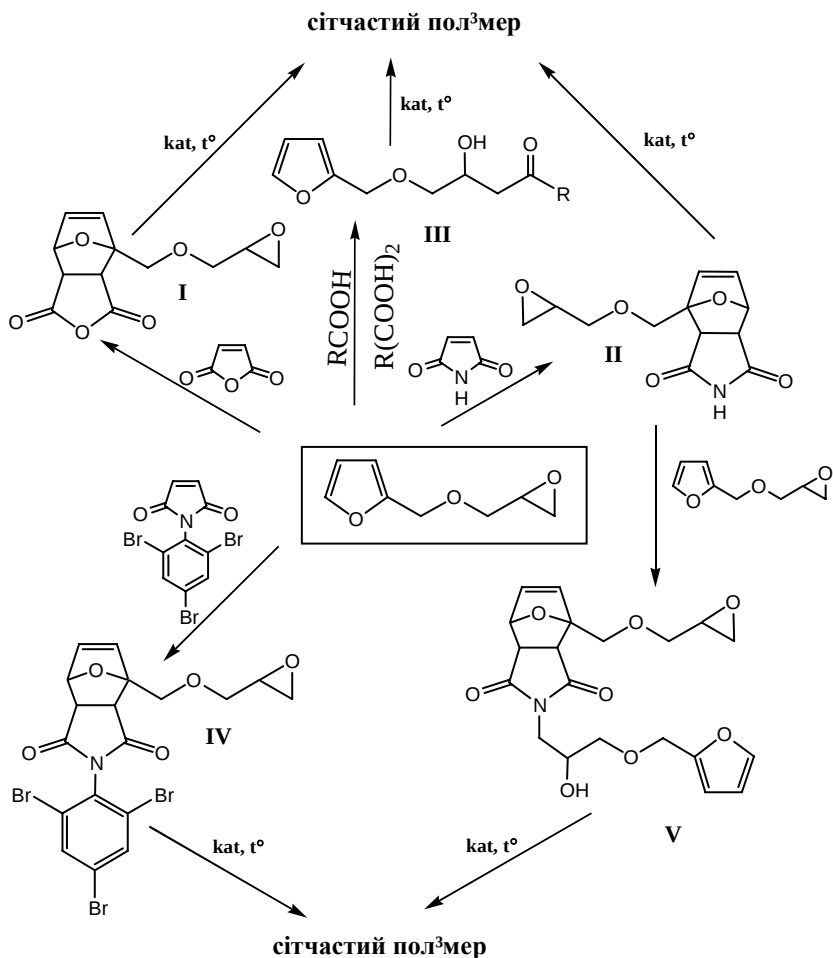


Схема 1. Маршрути реакції в механізмі полімеризації похідних ЕФУ

Будова адуктів ДА встановлена за допомогою ІЧ та ПМР спектроскопії по характерним смугам поглинання та хімічним зсувам протонів при вивченні спектрів вихідних та цільових сполук.

Особливий інтерес представляють синтети бісмалеїмідів (аліфатичних і ароматичних) з наступною їх взаємодією з двома молекулами ЕФУ з утворенням біс(адуктів ДА) за схемою 2.

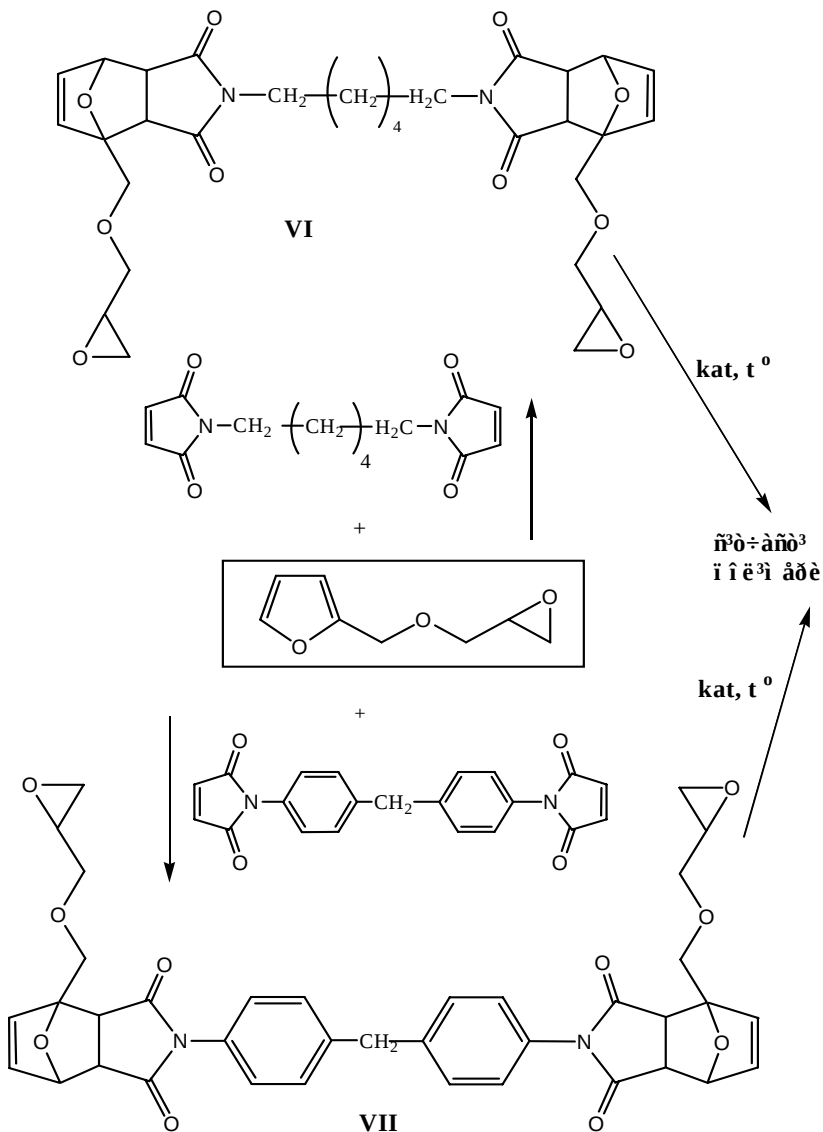


Схема 2. Маршрути реакцій в механізмі полімеризації
біс(адуктів ДА)

Оптимальною температурою утворення біс(адуктів ДА) слід вважати 70 °С, тому що при цієї температурі спостерігається найбільша швидкість реакції адукутоутворення.

Вивчені кінетичні закономірності полімеризації мономерів за схемами 1 і 2. Термостійкість та термостабільність сітчастих полімерів вивчена методами дериватографії. Оскільки вихідні поліфункціональні мономери являють собою рідини від н'ютонових до в'язкотекучих та при їх використанні, як захисних покриттів по металам, деревині, тканиним матеріалам (мономер IV) немає необхідності у використанні органічних розчинників – це екологічно чисті матеріали на щорічно відновлювальній сировині України.

Мономер IV разом з поліфосфатами амонію є високоефективним антипіреном і повністю запобігає горінню у тепловому потоці 900-10000С і при цьому відсутнє остаточне горіння/тління на протязі 30 секунд при контакті з полум'ям або з краплинами розплавленого металу, оброблені вказаним складом виробу з деревини спроможні працювати в умовах надвологого середовища без втрати вогнезахисних властивостей.

Як видно зі схеми 1 і 2 мономери VI і VII кожний має у своєму складі по два подвійних зв'язка та по два оксиранових цикла. Епоксидні числа $14 \pm 2\%$ і $12 \pm 2\%$ відповідно. Полімеризація мономерів VI і VII з утворенням сітчастих полімерів проходить у присутності каталізаторів йонної полімеризації - онієвих, як у схемі 1, п-толуолсульфокислоти (ПТСК). Оскільки сполуки VI і VII є діепоксидами, то їх тужавіння проходить під дією поліетиленполіаміну (ПЕПА).

В залежності від типу каталізатора та умов тужавіння (гаряче – 100°С, або холодне – $20 \pm 5^\circ\text{C}$) утворюються покриття з різними показниками гель-фракції, твердості, показниками адгезії та гнучкості, але досить високими у порівнянні з відомими полімерними зв'язуючими - алкідні, епоксидні, акрилатні, поліестерні, поліуретанові смоли та інші.