

М. Р. Чобіт, Ю. В. Панченко, В. П. Васильєв  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії  
maksym.r.chobit@lpnu.ua

## ВИКОРИСТАННЯ ГАЛОГЕНОВАНОЇ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.174>

В роботі представлено встановлення можливості використання галогенованої рослинної олії для одержання полімерних матеріалів. Внаслідок проведених досліджень розроблена методика галогенування соняшникової олії та підтверджена її структура методом ІЧ-спектроскопії. Одержану галогеновану олію використовували для взаємодії з різними за функціональністю сполуками. Синтезовані матеріали застосовували для одержання полімерних композитних матеріалів в умовах термополімеризації з вініловими мономерами.

**Ключові слова:** рослинна олія, галогенування, полімерні матеріали.

### Вступ

У зв'язку з погіршенням екологічної ситуації, впливом техногенних факторів на здоров'я і безпеку життєдіяльності людини, особливої актуальності для хімії високомолекулярних сполук набувають дослідження, спрямовані на розробку певного класу речовин (мономерів), які здатні до біологічного розкладу, є біосумісними, і водночас гідрофобними і нетоксичними. Такі мономери використовуються для одержання композитів, покриттів та інших матеріалів, які є малотоксичними і можуть використовуватися у побуті для оздоблення інтер'єрів офісів, житлових приміщень тощо.

У цьому плані цікавими є мономери на основі рослинних олій, які мають у своєму складі тригліцериди жирних кислот з певною кількістю ненасичених зв'язків. Багато дослідників з наукових шкіл та промисловості приділяють велику увагу функціоналізації рослинних олій до епоксидів, включаючи харчові, неїстівні і відпрацьовані олії, оскільки вони є відновлюваними, універсальними, стійкими, нетоксичними та екологічно чистими; можуть частково або повністю замінити шкідливі фталатні пластифікатори [1–3]. Рослинні олії відіграють важливу роль у хімічній промисловості завдяки притаманній їм біодеградабельності, доступності та різноманітним модифікаціям, а також через екологічні проблеми та дефіцит нафтових джерел для традиційних мономерів. За даними *Statista*, виробництво рослинних олій постійно зростає і

становить близько 203,83 млн тонн у всьому світі в 2018–2019 роках [4]. Рослинні олії широко використовують як сировину для виробництва мастильних матеріалів, косметичних засобів, ПАР, покриттів і смол [5]. Відходи рослинних олій, а також нежирні олії, такі як талова, ятрофа та бавовняна все більше стають альтернативою тригліцеридів рослинного походження. Через низьку вартість вони мають перспективу для створення полімерних матеріалів, не конкуруючи з харчовими культурами [6, 7]. Крім того, відомо, що неправильна утилізація відходів рослинних олій призводить до виснаження кисню у природному середовищі довкілля. Технологічна переробка відпрацьованих олій може вирішити таку серйозну екологічну проблему. Разом з тим, повинні бути створені відповідні системи збирання та аналізу якості відпрацьованих олій для задоволення вимог щодо їх технологічної переробки. Щорічне накопичення відходів рослинних олій становить понад 700 000 тонн у ЄС та 4,5 млн тонн у Китаї [8]. Через це вони є привабливими джерелами для виготовлення цінних продуктів.

Використовуючи належні реагенти та каталізатори, рослинні олії можуть бути модифіковані в альтернативні сполуки за допомогою різних реакцій, як-от епоксидация, гідроксилування, карбоксилування, галогенування, гідратування та окиснення [9–14].

Отже, одночасно можна вирішити дві проблеми: утилізацію відходів рослинних олій та заміну сировини мінерального походження на рослинну.

### Мета дослідження

Метою цієї роботи було розробити методику галогенування рослинної олії та перевірити можливості її використання для одержання полімерних матеріалів.

### Матеріали та методики досліджень

#### Методика одержання галогенованої олії.

Для проведення галогенування олії готували водний розчин з іонами  $\text{Cl}^-$ . Водний розчин складався з  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та соляної кислоти. До нього додавали соняшникову олію і нагрівали при  $T=80^\circ\text{C}$  протягом 20 год. Органічну фазу одержаної суміші тричі промивати дистильованою водою та відділяли за допомогою ділильної воронки. В результаті отримали олію, яка галогенована іонами  $\text{Cl}^-$  (рис. 1).

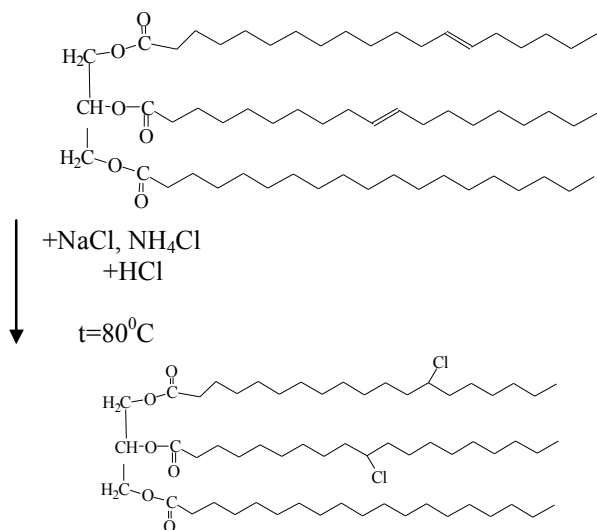


Рис. 1. Схема галогенування рослинної олії

#### Результати досліджень та їх обговорення

Зміни, що відбуваються в структурі олії, підтверджуються ІЧ-спектром. На рис. 2 наведений ІЧ-спектр соняшникової олії. На ньому фіксуються смуги поглинання в ділянці  $3010\text{ cm}^{-1}$  та  $977\text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про наявність подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{C}$ . Також присутнє поглинання карбонільної групи (естерної)  $\text{C}=\text{O}$  з частотою  $1744\text{ cm}^{-1}$ .

Після хлорування соняшникової олії на ІЧ-спектрі (рис. 3) з'являються нові смуги поглинання. Особливо чітко це видно в ділянці  $720\text{ cm}^{-1}$  та  $704\text{ cm}^{-1}$ , які свідчать про наявність  $\text{C}-\text{Cl}$  груп та ймовірність проходження реакції приєднання хлору до подвійного зв'язку в олії.

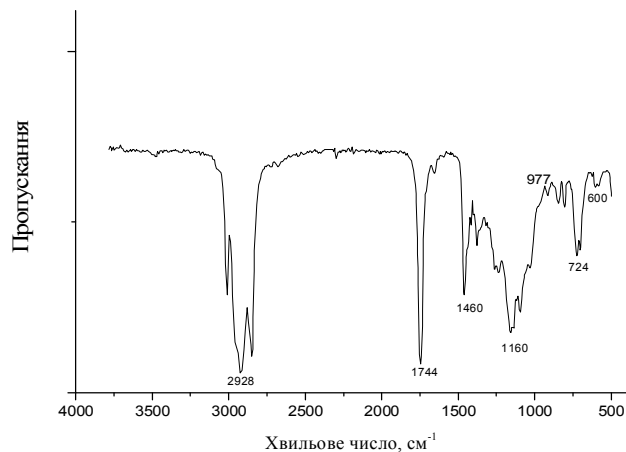


Рис. 2. ІЧ-спектр соняшникової олії

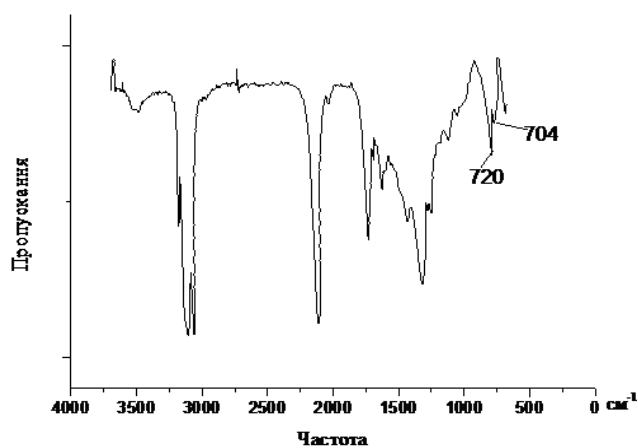


Рис. 3. ІЧ-спектр хлорованої олії

**Методика отримання сполук на основі галогенованої олії.** Отриману олію після хлорування випробували на розчинність у різних органічних розчинниках (хлороформ, гексан, етилацетат, 1,4-діоксан, бутанол). У всіх розчинниках хлорована олія повністю розчинялася, але з різною швидкістю. Швидкість розчинення хлорованої олії збільшується в ряді  $1,4\text{-діоксан} < \text{гексан} < \text{етилацетат} < \text{бутанол} < \text{хлороформ}$ .

Отже, в результаті проведених досліджень, одержано модифіковану олію за допомогою реакції галогенування (хлорування). Структуру одержаної галогенованої олії підтверджено ІЧ-спектроскопією.

Хлоровану олію у подальшому використовували для одержання гетерофункціональних речовин. Передбачалось, що галогенпохідна тригліцеридів буде вступати в реакції їхнього синтезу як співреагент за рахунок реакційноздатних  $\text{C}-\text{Cl}$  функціональних груп.

Для проведення реакції взаємодії із галогенопохідною тригліцеридів як реагенти використовували гліцерин та мідь.

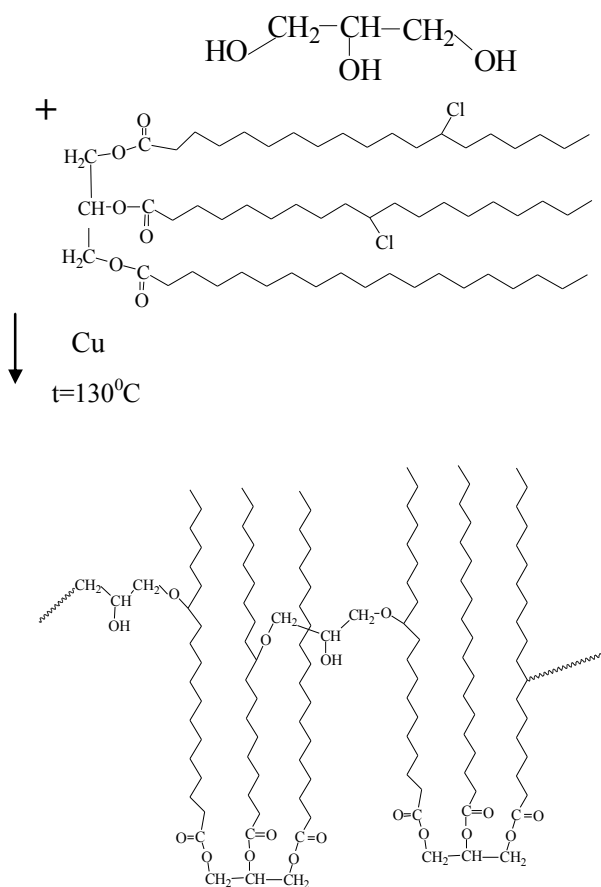


Рис. 4. Запропонована схема реакції гліцерину з хлорованою олією в присутності міді

У колбу об'ємом 50 мл поміщали гліцерин та хлоровану олію у співвідношенні 2:1. Суспензію нагрівали на масляній бані  $t=130^{\circ}\text{C}$ , постійно перемішуючи протягом 18 годин в присутності міді. Можлива схема реакції наведена на рис. 4.

Одержали в'язку однорідну суміш коричневого кольору. Підтвердження структури одержаного матеріалу проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії (рис. 5). На спектрі з'являються нові смуги поглинання. Особливо чітко це видно в ділянці  $1088\text{ cm}^{-1}$ , що може свідчити про появлення сполуки, яка містить  $-\text{O}-\text{CH}_2$  групи. Також на спектрі показано значне зменшення інтенсивності смуги поглинання  $\text{C}-\text{Cl}$  при  $720\text{ cm}^{-1}$  та  $704\text{ cm}^{-1}$ .

При додаванні води до одержаної суміші утворювалася емульсія, а з розчинником (бутанол-1) відбувалося повне розчинення. Зразок із

додаванням мономеру стиролу у співвідношенні 1:3 набрякав.

У наступному прикладі була проведена взаємодія хлорованої олії з 1,4-бутандіолдіакрилатом. Як каталізатор використовували хлорид алюмінію.

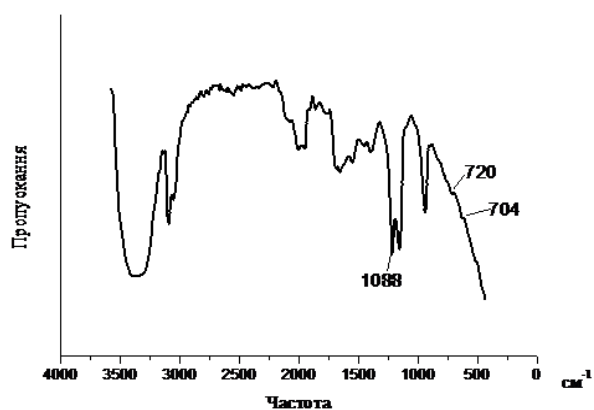


Рис. 5. ІЧ-спектр продукту взаємодії з гліцерином

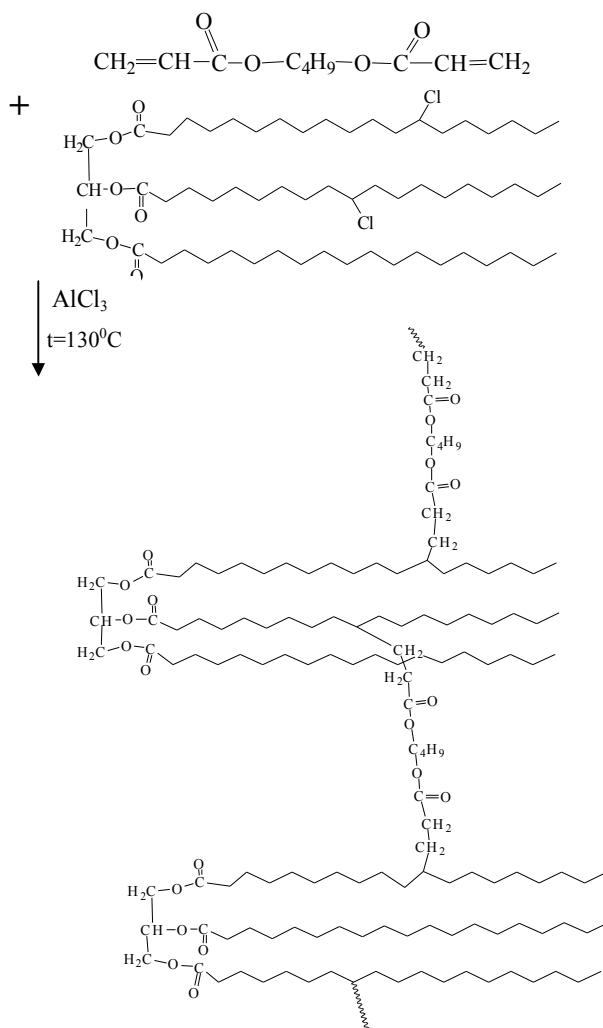


Рис. 6. Запропонована схема реакції 1,4-бутандіолдіакрилату з хлорованою олією

У колбу об'ємом 50мл поміщали хлоровану олію, 1,4-бутандіолдіакрилат у співвідношенні 1:2 та хлорид алюмінію як каталізатор, у кількості 10 % мас від маси реагентів. Суспензію нагрівали на масляній бані при  $T=130^{\circ}\text{C}$ , постійно перемішуючи протягом 15 годин. Можлива схема взаємодії 1,4-бутандіолдіакрилату з хлорованою олією представлена на рис. 6.

Одержаний продукт реакції представляє собою тверду однорідну суміш.

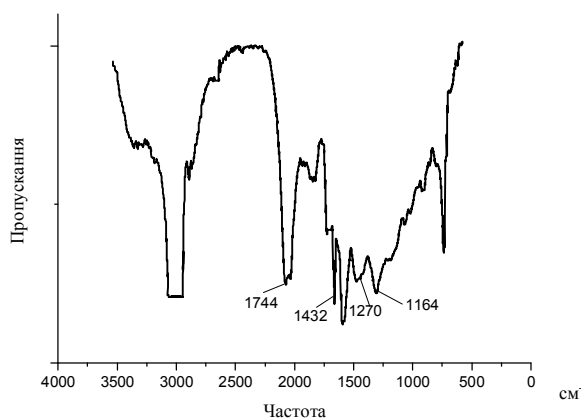


Рис. 7. ІЧ-спектр продукту взаємодії з 1,4-бутандіолдіакрилатом

Підтвердження структури одержаного матеріалу проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії (рис. 7). Смуги поглинання в області  $720\text{cm}^{-1}$  свідчать про наявність  $-\text{NH}_2$  і накладання з вазеліном, наявне також поглинання карбонільної групи (естерної)  $\text{C}=\text{O}$  з частотою  $1744\text{cm}^{-1}$ ,  $1164\text{cm}^{-1}$  та  $1270\text{cm}^{-1}$ . Водночас на спектрі не виявлені смуги з частотою  $3010\text{cm}^{-1}$  та  $977\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про відсутність подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{C}$ . Останній факт може свідчити про проходження реакції за запропонованою схемою.

У наведеному нижче прикладі реакції взаємодії із хлорованою олією використовували такі реагенти: як 4,4-діамінодифеніловий етер та мідь.

У колбу об'ємом 50 мл поміщали хлоровану олію, 4,4-діамінодифеніловий етер та мідь. Суспензію нагрівали на масляній бані при  $T=130^{\circ}\text{C}$  при постійному перемішуванні мішалкою протягом 15 годин. Отримали тверду речовину темно-синього кольору.

Зразок при змішуванні з водою та бутанолом не розчиняється. Можлива схема реакції наведена на рис. 8.

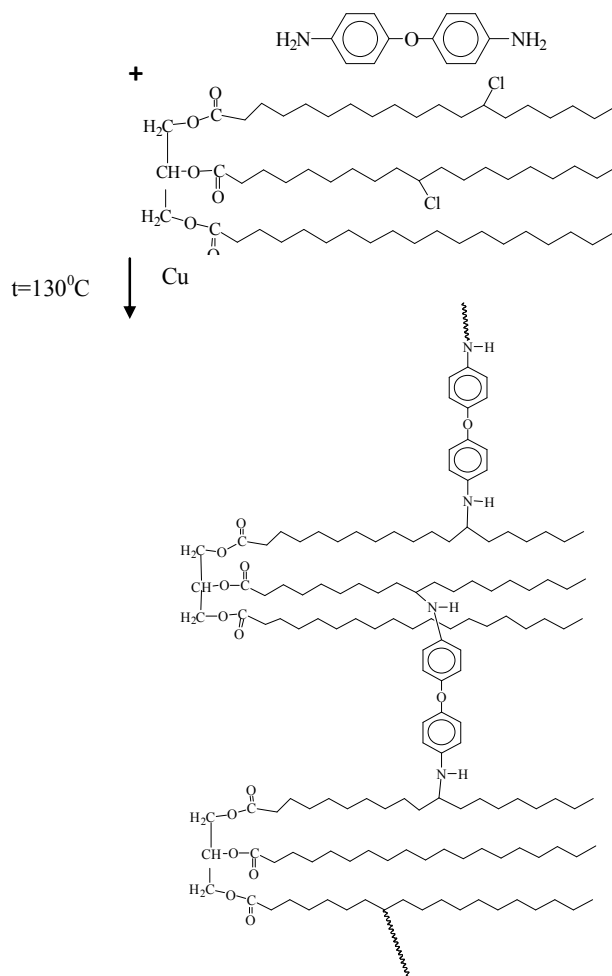


Рис. 8. Запропонована схема реакції 4,4-діамінодифенілового етеру з хлорованою олією

Підтвердженням структури продукту реакції є ІЧ-спектр (рис. 9). На ньому помітні смуги поглинання в області  $3080\text{cm}^{-1}$ ,  $1600\text{cm}^{-1}$ ,  $1520\text{cm}^{-1}$  та  $860\text{cm}^{-1}$ , які свідчать про наявність бензольного кільця, а частоти  $1240\text{cm}^{-1}$  та  $1075\text{cm}^{-1}$  свідчать про наявність

$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$  груп. Крім того, присутні по-

лоси поглинання вторинних ароматичних амінів з частотою  $1300\text{cm}^{-1}$ , валентні  $\text{NH}$  з частотою  $3300\text{cm}^{-1}$ , асоційовані  $\text{NH}$ –  $3200\text{cm}^{-1}$  та плоскі деформовані  $\text{NH}$  з частотою  $1650\text{cm}^{-1}$ ,  $1620\text{cm}^{-1}$  та  $1660\text{cm}^{-1}$ .

Спостерігається повне розчинення зразку в бутанолі, при цьому у воді та бутилакрилаті одержана речовина нерозчинна. У середовищі стиролу спостерігається неповне розчинення зразка. Така різниця розчинності у стиролі може свідчити про наявність значного молекулярно-масового розподілу, а також про вміст діаміду в одержаному зразку. В умовах термополімеризації

цієї суміші, спостерігалось розшарування з утворенням різних, за фізико-механічними властивостями, фракцій композитного матеріалу. Можна зробити припущення, що фракція з меншим вмістом діаміду та меншим значенням молекулярної маси впливає на фізико-механічні властивості, і такий матеріал має нижчу температуру плавлення відповідно.

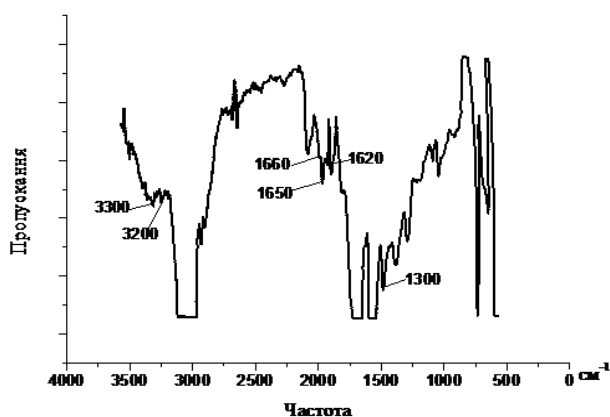


Рис. 9. ІЧ-спектр продукту взаємодії з 4,4-діамінодифеніловим етером

Проводили спробу здійснити взаємодію молекул галогенованої рослинної олії між собою з використанням реакції В'юрца [15]. Для запропонованої реакції використовували порошкоподібний цинк як каталізатор.

У колбу об'ємом 50 мл поміщали хлоровану олію та цинк. Суспензію нагрівали на масляній бані при  $T=130^{\circ}\text{C}$ , постійно перемішуючи протягом 15 годин. Одержали дуже в'язку масу (смола) коричневого кольору. При змішуванні зі стирилом та бутилакрилатом у співвідношенні 1:2 спостерігалось повне розчинення зразка. Одержані розчини з вініловими мономерами прогрівали у запаяній ампулі при температурі  $110^{\circ}\text{C}$  протягом 15 год. У зразку полімерного композитного матеріалу з використанням стиrolу з'являється розшарування фаз. Водночас процес розшарування під час реакції термолімеризації відсутній при використанні бутилакрилату.

### Висновки

У результаті виконаних досліджень були проведені реакції одержання галогенованої рослинної олії та її взаємодії з різними за функціональністю сполуками. Структура одержаних продуктів реакції підтверджена за допомогою аналізу ІЧ-спектроскопії. Отримані гетерофунк-

ціональні сполуки були використані для одержання полімерних композиційних матеріалів шляхом полімеризації в масі вінілових мономерів (стирол, бутилакрилат).

### References

1. Richard P. Pohanish. (2017) *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*. Seven Edition, Volume 1: A-D. PP. 1224–1225.
2. Hideshige Takada, Hrisi K. Karapanagioti. (2019) *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment*. PP. 9-11. doi: 10.1007/978-3-319-95568-1.
3. P. Ventrice, D. Ventrice, E. Russo, and G. De Sarro (2013) *Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. Environmental Toxicology and Pharmacology*. Vol. 36, No.1, PP. 88–96, 2013.
4. Statista, Global production of vegetable oils from 2000/01 to 2018/19 (in million metric tons), accessed by June 14, 2019. <<https://www.statista.com/statistics/263978/global-vegetable-oil-production-since-2000-2001/>>
5. L. Maisonneuve, T. Lebarbé, E. Grau and H. Cramail. (2013). Structure–properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics. *Polym. Chem.*, 2013, 4, .5472–5517.
6. X. Meng, G. Chen and Y. Wang. (2008). Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Process. Technol.*, 89, 851–857.
7. S. M. Danov, O. A. Kazantsev, A. L. Esipovich, A. S. Belousov, A. E. Rogozhin and E. A. Kanakov (2017) Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. *Catal. Sci. Technol.*, 7, 3659–3675. <https://doi.org/10.1039/C7CY00988G>
8. M. M. Gui, K. T. Lee and S. Bhatia. Feasibility of edible oil vs. Non-edible oil vs. Waste edible oil as biodiesel feedstock. 2008.
9. Jianming Chen, Marc de Liedekerke Beaufort, Lucas Gyurik, Joren Dorresteyn, Matthias Otte and Robertus J. M. Klein Gebbink. (2019) Highly efficient epoxidation of vegetable oils catalyzed by a manganese complex with hydrogen peroxide and acetic acid. *Green Chem.* 21. 2436-2447. <https://doi.org/10.1039/C8GC03857K>
10. Josiah McNutt, Quan (Sophia) He. (2016) Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Volume 36, 25 April, 1–12.
11. Samira Moqadam and Mehdi Salami-Kalajahi. (2015) Halogenated sunflower oil as a precursor for synthesis of polysulfide polymer. *e-Polymers*. Volume 16: Issue 1. 33–39. <https://doi.org/10.1515/epoly-2015-0152>.
12. Jumain Jalil, Mohd; Suhada Azmi, Intan; Rafizan Mohammad Daud, Ahmad. (2017). An Overview of Epoxidation of Vegetable Oils with Peracid- Reaction Mechanism. *Recent Innovations in Chemical Engineering (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering)*. Volume 10, Number 1. 4–11(8). <https://doi.org/10.2174/2405520410666170614113317>

13. S. M. Danov, O. A. Kazantsev, A. L. Esipovich, A. S. Belousov, A. E. Rogozhin and E. A. Kanakov. (2017) Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. *Catal. Sci. Technol.* Issue 17, 3659-3675.

14. Sébastien Leveueur. (2017) Thermal Safety Assessment through the Concept of Structure–Reactivity: Application to Vegetable Oil Valorization. *Org. Process Res. Dev.* 21, 4, 543–550. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00405>.

15. Lastukhin Yu.O., Voronov S.A. (2009) *Orhanichna khimiia*. Lviv, Tsentr Yevropy. P.864.

**M. Chobit, Yu. Panchenko, V. Vasylyev**

Lviv Polytechnic National University, department of organic chemistry

#### **USE OF HALOGENATED VEGETABLE OIL FOR PREPARATION OF POLYMERIC MATERIALS**

**In the work presents to test of the possibility of using halogenated vegetable oil to obtain polymeric materials. The result of the conducted research the development of the methodology of halogenation of sunflower oil presented and confirmed of its structure by the method of IR spectroscopy. The obtained halogenated oil was used to reactions of interact with compounds of different functionality. Synthesized materials was using for obtain polymer composite materials by thermopolymerization with vinyl monomers.**

**Key words: sunflower oil, halogenation, polymer materials.**