

УДК 661.728.8; 547-39

Борова С.Г., Чобіт М.Р., Токарев В.С., Воронов С.А. (Україна, Львів)

ВИКОРИСТАННЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.

Природні рослинні матеріали, зокрема натуральні волокна, деревина, крохмаль тощо, викликають зростаючий інтерес у наукових дослідженнях та промислового застосуванні. Це пов'язано з рядом переваг над іншими видами наповнювачів: неабразивність, мала вартість та особливо чи не найважливішими є їхня біодеградабельність. Важливою підставою широкого застосування є поновлюваність природних ресурсів, яка може оцінюватись мільйонами тон щорічно. Це дозволить утилізувати значні кількості целюлозних відходів та надати біодеградабельність полімерним композиційним матеріалам. Такі композити представляють інтерес для застосування як матеріали у техніці, будівництві, виготовленні меблів, разового посуду, тощо.

Властивості полімерних композитних матеріалів визначаються, перш за все, структурою і властивостями міжфазних шарів. Конструювання полімерних шарів на міжфазних поверхнях має важливе значення при одержанні полімерних сумішей або дисперснонаповнених термопластів. Проблема їх одержання полягає в тому, що переважна більшість полімерів є термодинамічно несумісними. Серед методів підвищення сумісності полімерів, основним для них є локалізація на міжфазних границях макромолекул компатибілізаторів – полімерів, які мають в своїй структурі фрагменти, які частково суміщаються з компонентами полімерної матриці. Тому активація поверхні целюлозовмісних матеріалів та формування на їх поверхні прищеплених шарів макромолекул полімеру, відкриває нові перспективи одержання полімерних композитів з покращеними фізико-механічними властивостями.

Об'єктами досліджень були модифікована пероксидним олігомером ВЕП-МА гранульована целюлоза (ЦМ) і акрилонітрил (АН). Модифікацію целюлози проводили згідно методики і для одержаних зразків визначали вміст активного кисню $[O_{\text{акт}}]$, використовуючи хроматографічний метод аналізу [1]. АН очищали перегонкою в тоці аргону.

Реакцію прищепленої полімеризації АН проводили у водному середовищі. Конверсію мономеру визначали за даними дилатометричних вимірювань або хроматографічного аналізу в залежності 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 мономеру та бідистильованої води, щоби концентрація АН становила $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Реакційну суміш багаторазово вакуумували та продували аргонном. Ступінь конверсії мономеру (S, %), що вступив у реакцію полімеризації, розраховували за величиною контракції об'єму, користуючись рівнянням:

$$S = \frac{\Delta V \cdot 100}{V_0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_p}\right)} \quad (1)$$

де ΔV – зміна об'єму реакційної суміші у визначений момент часу (м^3); ρ_m – густина мономеру ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$); ρ_p – густина полімеру ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$); V_0 – початковий об'єм мономеру (м^3).

За іншим методом, процес проводили у двогорлому скляному реакторі, оснащеному зворотнім холодильником; перемішування реакційної суміші проводилось механічною мішалкою. Об'єм реакційної суміші складав 50 мл, маса ЦМ – 1 г, масове співвідношення ЦМ : АН = 1 : 1, що відповідає $[АН] = 0,37 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Перед початком процесу полімеризації зразок ЦМ просочувався відповідною кількістю АН при кімнатній температурі, після чого в реактор додавали розчинник і вмикали перемішування і нагрів реакційної суміші. В процесі полімеризації було зафіксовано утворення незначної кількості неприщепленого полімеру у вигляді латексних частинок, які формуються, імовірно, в результаті гомогенної нуклеації при полімеризації АН у водній фазі за рахунок низькомолекулярних радикалів, що утворюються при розпаді 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 $[NaHCO_3] = 0,25 \text{ \% мас}$.

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

Ступінь конверсії (S_x , %) розраховували за формулою (2):

$$S_x = \frac{100 - m_2}{m_m} \cdot 100, \quad (2)$$

для чого визначались наступні 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 в досліді мономеру (ε); m_1 – маса мономеру в пробі органічного розчинника, що був відібраний після екстракції (ε); m_2 – загальна маса мономеру, що екстрагувався органічним розчинником (ε); m_3 – маса мономеру в реакційній суміші на момент відбору проби (ε); m_s – маса стандарту (ε); S_m – інтегральний сигнал піку мономеру ($mB \cdot c$); S_s – інтегральний сигнал піку стандарту ($mB \cdot c$); k – градувальний коефіцієнт компоненту, що визначається; m_{r1} – маса органічного розчинника, доданого до реакційної суміші (ε); m_{r2} – маса органічного розчинника, що був відібраний після екстракції для хроматографічного аналізу (ε); m_Σ – загальна маса реакційної суміші при завантаженні (ε); m_{p1} – маса проби, що була відібрана (ε);

Досліджувався вплив концентрації мономеру 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 наступні основні висновки. Із збільшенням концентрації АН зростає швидкість процесу та зменшується час, необхідний для його завершення. Так при концентрації мономеру в системі $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ і співвідношенні АН : ЦМ = 1 : 1 (рис. 1 А) повне вичерпання мономеру 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.

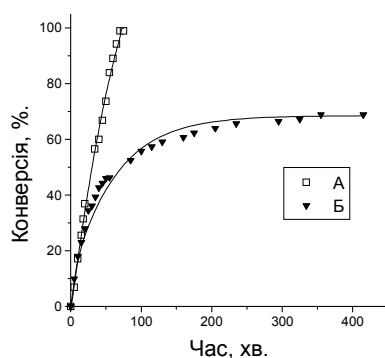


Рис. 1. Кінетичні криві графт-полімеризації АН на ЦМ при їх різних співвідношеннях: А) 1:1; Б) 1:0,5.
Умови: $[АН] = 2,0 \text{ моль} / \text{л}$; ЦМ з $[O_{\text{акт.}}] = 0,7 \%$

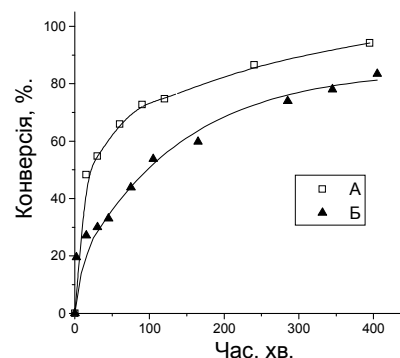


Рис. 2. Кінетичні криві графт-полімеризації АН на ЦМ з різним вмістом $[O_{\text{акт.}}]$: А) 0,7 %; Б) 0,2 %.
Умови: $[АН] = 0,37 \text{ моль} / \text{л}$; ЦМ : АН=1:1.

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 при підвищеній температурі 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 термо-механічному випробуванню.

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 в 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 смугі поглинання $\nu(C \equiv N) = 2240 \text{ см}^{-1}$.

Термо-механічна 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. Термо-механічні дослідження проводились на приладі FVW R7/90, в якому матеріал нагрівається з постійною швидкістю ($50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{год}^{-1}$) і піддається стисненню за допомогою циліндричної, відшліфованої знизу і навантаженої зверху гирею 5 кгс сталевий голки з площею поперечного перерізу 1 мм^2 , яка встановлюється вертикально на горизонтально розташовану пробу. Через певні проміжки часу фіксуються величина заглиблення голки (δh) та температура зразка.

Для порівняльних досліджень були взяті наступні зразки: 1) одержаний в результаті графт-полімеризації АН на ЦМ композитний матеріал, що складався з прищепленого кополімеру АН на ЦМ (ЦМ-*gp*-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 термо-механічні криві наведені на рис. 3.

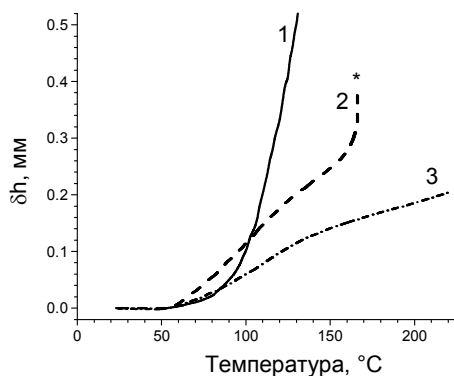


Рис. 3. Термо-механічні криві зразків целюлози: 1) ЦМ-гр-ПАН : ПАН = 1:1; 2) вихідна целюлоза : ПАН = 1:1; 3) вихідна целюлоза. Зірочкою (*) позначена точка розриву зразка

Це, імовірно, пов'язане з тим, що частина макромолекул ПАН є прищепленою до поверхні целюлози, а відтак має понижену рухливість.

В результаті полімеризації АН у водному середовищі, ініційованій 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.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чобіт М.Р., Троценко С.Є., Монцібович Р.О., Токарев В.С. Модифікація целюлози пероксидним коолігомером з ангідридними групами // Вісник Держ. університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовини їх застосування.– 2000.– № 395.– С. 129-132.

УДК: 631.95:332

Шершун М.Х. (Україна, Київ)

ЗАСАДИ НОРМАТИВНО-ПРАВОВОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВИКОРИСТАННЯ ЗЕМЕЛЬ ДЛЯ РОЗБУДОВИ НАЦІОНАЛЬНОЇ ЕКОЛОГІЧНОЇ МЕРЕЖІ

Однією із найбільш важливих ініціатив у Європі є пан-європейська стратегія збереження ландшафтного та біологічного різноманіття (The Pan European Biological and Landscape Diversity Strategy, PEBLDS). Основною стратегією є створення та розбудова екологічної мережі на європейському рівні (Pan-European Ecological Network, PEEN). Пан-європейська екологічна мережа – це основний інструмент для забезпечення збереження повного діапазону екосистем, різновидів ландшафтів європейської ваги; формування достатньо великих середовищ існування для збереження та розвитку видового різноманіття біоти; забезпечення достатніх можливостей для поширення видів; відновлення пошкоджених частин ключових екологічних систем; локалізації потенційних загроз ключових територій. Концепція екомережі базується на умові встановлення взаємозв'язку між природними комплексами для протидії їх фрагментації у просторі. Проект формування сучасної пан-європейської екологічної мережі включає формування: ключових територій (екологічних ядер), буферних зон, сполучних (екологічних коридорів) та відновлювальних територій [2, 6, 7, 8, 11, 20, 21].

Екологічна мережа України розбудовується у контексті пан-європейської екологічної мережі як єдиної просторової системи еколого стабілізуючих територій. Підходи та напрямки розвитку національної екологічної мережі закріплені на законодавчому рівні [9, 11]. Поряд із цим в Україні склалися певні особливості щодо створення та розбудови екологічної мережі, які пов'язані із: особливостями формування природних ландшафтів та їх значним антропогенним порушенням; відмінними методико-організаційними особливостями проектування регіональних компонентів екомережі, недостатньо розробленими нормативно-правовими механізмами використання земель для її створення. Слід зазначити, що сучасна система управління земельними ресурсами носить галузевий характер та запроваджує систему управління відповідно до функцій земель, зокрема соціальних, економічних, екологічних та технічних пріоритетів їх використання. Законодавчо-нормативне регулювання використання та охорони земель є одним із основних механізмів управління земельними ресурсами в Україні. Воно здійснюється у трьох напрямках: відносин землекористування; методів