

## OPTIMIZACIJA SINTEZE AKRILATA CELULOZE I KALEMLJENJE 4-VINILPIRIDINA I 1-VINILIMIDAZOLA

*U okviru ovoga rada izvršena je optimizacija sinteze akrilata celuloze reakcijom kalijum celulozeta sa akrilolil hloridom. Optimalni uslovi odvijanja reakcije sinteze akrilata celuloze su: molarni odnos celuloza/kalijum-terc-butilat/akrilolil-hlorid (1:3:10) i optimalno vrijeme odvijanja reakcije 10 časova. Na osnovu elementarne analize pri optimalnim uslovima odvijanja reakcije akrilata celuloze određen je procenat supstitucije glukozijskih jedinica u celulozi  $Y = 80,7\%$  i stepen supstitucije akrilata celuloze  $DS = 2,4$ . Radikalnom kopolimerizacijom sintetizovanog akrilata celuloze i 4-vinilpiridina 1-vinilimidazola, 1-vinil-2-pirolidona i 9-vinilkarbazola sintetizovani su celuloza-poli-4-vinilpiridin (Cell-PVP), celuloza-poli-1-vinilimidazol (Cell-PVIm), zatim celuloza-poli-1-vinil-2-pirolidon (Cell-PIV2P) i celuloza-poli-9-vinilkarbazol (Cell-P9VK).*

Modifikaciji polimera se trenutno poklanja velika pažnja, a kalemljenje je jedna od obećavajućih metoda, a razvoj kalemljenih polimera i njihova primjena su praktično neograničeni [1].

Celuloza je zahvaljujući svojoj hemijskoj građi i nadmolekulske strukturi, mehanički otporna i hemijski postojana. Takva svojstva su od izuzetnog značaja za eksploataciju i hemijsku modifikaciju i bila su predmet brojnih istraživanja usmjerenih prema dobijanju novih materijala posebnih svojstava za specijalne primjene [2–6]. Reakcije kalemljenja predstavljaju potencijalnu mogućnost za promjenu hemijskih, fizičkih i mehaničkih svojstava osnovnog polimernog molekula celuloze u željenom smjeru. Modifikacijom celuloze dobijeni su novi jonski polimeri celuloze [7], izvršeno je kalemljenje *N*-vinil pirolidona [8,9] stirena, metil metakrilata, metil akrilamida [10], akrilamida i akrilne kiseline [11], kalemljenje akrilamida [12] i 4-vinilpiridina [13] na celulozu iz borovih iglica i kalemljenje vinil imidazola [14] i akrilonitrila [15] na celulozu. Da bi se dobili kalemljeni kopolimeri celuloze sa 4-vinilpiridinom i 1-vinilimidazolom i drugim vinilnim monomerima neophodno je prvo u molekule celuloze ugraditi dvostruke veze sposobne za kopolimerizaciju sa vinilnim monomerima [16]. Za uvođenje dvostruke veze u celulozu korišćena je reakcija alkaliceleuloze sa akrilolil hloridom pri čemu se dobija akrilat celuloze pri jednakoj koncentraciji reaktanata i jednom vremenu reakcije po proceduri koju su opisali autori u literaturi [17]. Oni su sintetizovali akrilat celuloze uz stepen supstitucije, *DS*, od 0,81 što znači da po  $C_6$ -jedinici polisaharida prosječno dolazi 0,81 akrilni ostatak i na njega kalemlili stiren. Sintezu akrilata nano-kristalne celuloze izveli su i Yuan i Ding [18] i kalemlili etilen glikol i dobili kompozitne materijale koji imaju vrlo visoku sposobnost skladištenja energije. Navedeni autori [17,18] nisu razmatrali op-

timizaciju sinteze akrilata celuloze i zbog toga je predmet ovoga rada – njena optimizacija.

U okviru ovoga rada razrađen postupak za sintezu akrilata celuloze s ciljem da se poveća stepen supstitucije akrilata celuloze da bi se na taj način povećao stepen kalemljenja vinilnih monomera i dobila bolja termička, elektrohemijaska i jonoizmjenjivačka svojstva kalemljenih kopolimera celuloze značajna za njihovu primjenu. U tom smislu je promijenjen sam postupak sinteze akrilata celuloze u odnosu na navedene autore [17] i pri tome je izvršena optimizacija sinteze akrilata celuloze, a uz novi molarni odnos reaktanata u reakcionoj smjesi i različito vrijeme odvijanja reakcije sinteze akrilata celuloze, a zatim i reakcija kalemljenja 4-vinilpiridina i 1-vinilimidazola i drugih vinilnih monomera [19–22].

### EKSPERIMENTALNI DIO

U radu je korišćen uzorak mikrokristalne celuloze u obliku praha nabavljen od firme Aldrich. Prije upotrebe prah celuloze je opran vodom, metanolom i acetonom, a zatim sušen u vakuum sušnici do konstantne mase. Parametri koji su razmatrani i koji su važni za optimizaciju sinteze akrilata celuloze su molarni odnos reaktanata u reakcionoj smjesi celuloza/kalijum-terc-butilat/akrilolil-hlorid = 1:3:10, i različito vrijeme trajanja reakcije sinteze akrilata celuloze od 1, 3, 5, 8 i 10 h. Akrilat celuloze i kalemljeni kopolimeri celuloze sa 4-vinilpiridinom i 1-vinilimidazolom su sintetizovani po metodama kako je to prikazano u literaturi [19–22]. Step polimerizacije mikrokristalne celuloze određen je viskozimetrijski u kuprietilendiaminu kao rastvaraču pri 25 °C, a procentualni sastav elemenata na aparatu Atomic Spectrophotometer, Perkin Elmer 703. IR-spektri polazne celuloze i dobijenih kopolimera su određeni pomoću spektrofotometra Perkin Elmer IRDMI, a korišćena je tehnika KBr otpresaka. Sintetizovanim kalemljenim kopolimerima celuloze su određena elektrohemijaska [22], termička [23] i jonoizmjenjivačka svojstva i upotrijebljeni su kao selektivni jonoizmjenjivači za iz-

Adresa za prepisku: Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Banja Luci, Banja Luka, Republika Srpska, BiH.

E-pošta: bojanivaso@yahoo.com

Rad primljen: 1. april 2010

Rad prihvaćen: 18. jun 2010

dvajanje plemenitih metala iz vodenih rastvora [24]. Optimizacija sinteze akrilata celuloze je primijenjena kao model za sintezu kalemljenih kopolimera lignina [25] i kalemljenih polimera tanina [26].

## REZULTATI I DISKUSIJA

Optimizacija sinteze akrilata celuloze izvedena je tako što je izvršena serija eksperimenata pri kojima je ispitan uticaj odnosa reaktanata u reakcionoj smjesi i vremena izvođenja reakcije na prinos akrilata celuloze, odnosno stepen supstitucije [19]. Snimljen je IR spektar celuloze i prikazan na slici 1. Reakcija uvođenja duple veze u makromolekule celuloze je praćena metodom IR spektroskopije. U IR spektru je uočen jako izražen pik na  $1720\text{ cm}^{-1}$ , koji odgovara C=O grupi iz estera i prikazan na slici 2.

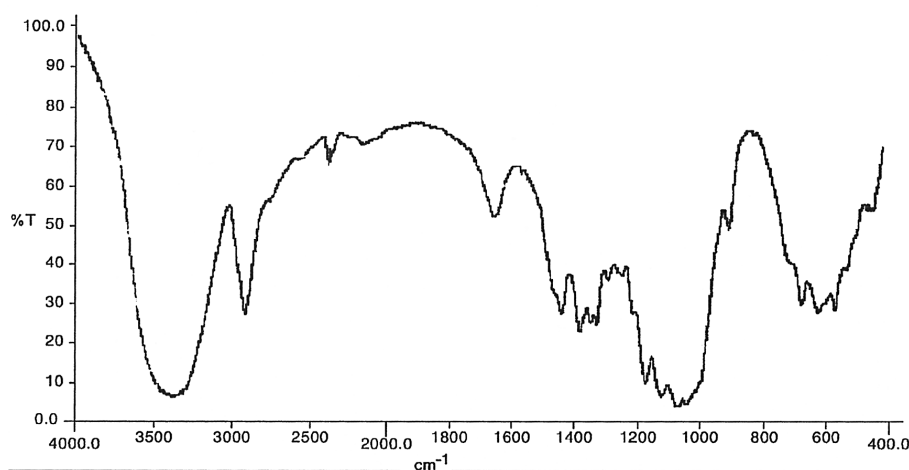
U tabeli 1 data je zavisnost sadržaja C, H i O od vremena reakcije pri molarnom odnosu celuloza/kalijum-terc-butilat/akrilol hlorid = 1:3:10, a uzorci za ele-

mentarnu analizu su uzimani nakon 1, 3, 5, 8 i 10 h trajanja reakcije. Iz tabele 1 je vidljivo da se sa vremenom napredovanja reakcije povećava sadržaj C u akrilatu celuloze.

*Tabela 1. Zavisnost sadržaja C, H i O od vremena reakcije pri molarnom odnosu celuloza/kalijum-terc-butilat/akrilol-hlorid od 1:3:10*

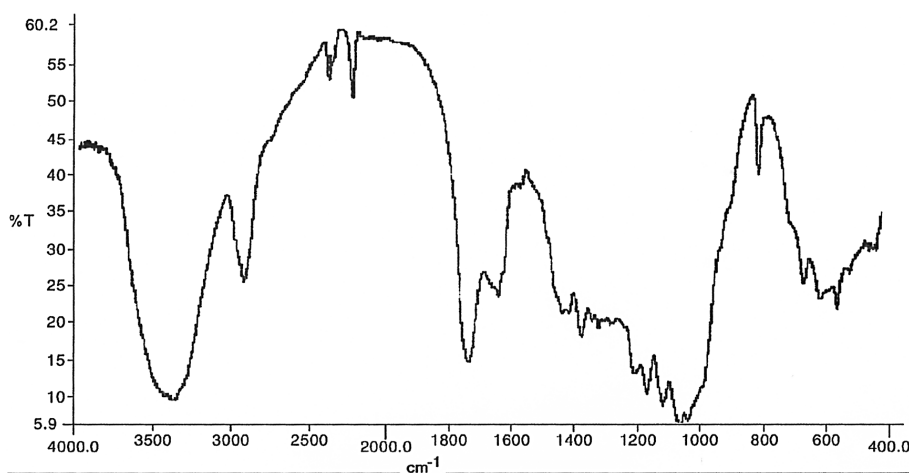
*Table 1. C, H and O content in molar ratio cellulose/potassium-*t*-butoxide/acryloyl chloride of 1:3:10 after various reaction times*

Elementarna analiza	Sadržaj, %		
	C	H	O
Izračunato na $C_9H_{12}O_6$	50.00	5.60	44.40
Nađeno na $C_9H_{12}O_6$ – 1h	44.00	6.18	49.82
Nađeno na $C_9H_{12}O_6$ – 3h	45.02	6.16	48.82
Nađeno na $C_9H_{12}O_6$ – 5h	45.65	6.08	48.27
Nađeno na $C_9H_{12}O_6$ – 8 h	46.50	6.03	47.47
Nađeno na $C_9H_{12}O_6$ – 10h	47.02	5.97	47.01



*Slika 1. IR (KBr) spektar celuloze.*

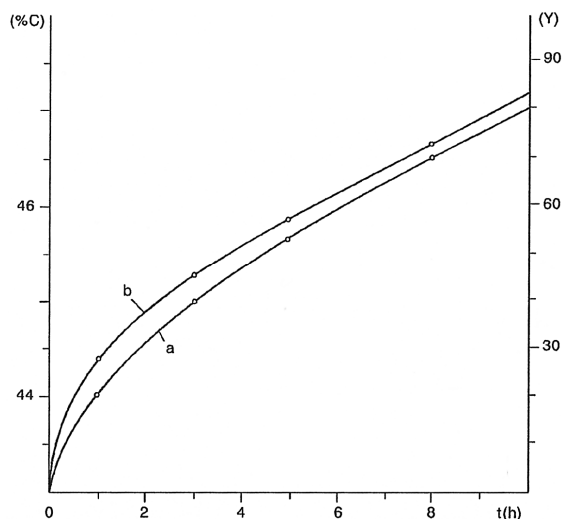
*Figure 1. IR (KBr) spectrum of cellulose.*



*Slika 2. IR (KBr) spektar akrilata celuloze.*

*Figure 2. IR (KBr) spectrum of cellulose acrylate.*

Na slici 3 je prikazana zavisnost sadržaja C u akrilatu celuloze i procenat supstitucije glukoinskih jedinica u celulozi,  $Y$  od vremena reakcije pri molarnom odnosu celuloza/kalijum-terc-butilat/akrilolil-hlorid = 1:3:10.



Slika 3. Zavisnost sadržaja C (%) u akrilatu celuloze i procenat supstitucije glukoinskih jedinica,  $Y$  (%) od vremena reakcije pri molarnom odnosu celuloza/kalijum-terc-butilat/akrilolil-hlorid = 1:3:10).

Figure 3. C content (%) in the cellulose acrylate and the percentage of substitution of glucose units,  $Y$  (%), in the molar ratio cellulose/potassium *t*-butoxide/acryloyl chloride = 1:3:10 as a function of reaction time.

Procenat supstitucije glukoinskih jedinica u celulozi,  $Y$ , računa se prema jednačini (1), na osnovu rezultata

elementarne analize:

$$Y = 100 \times (A - B) / (C - D) \quad (1)$$

gde je  $A$  – sadržaj C (%) određen u kalemljenom kopolimeru celuloze,  $B$  – sadržaj C (%) određen u početnoj celulozi,  $C$  – sadržaj C (%) računat na 100% derivatizaciju i  $D$  – sadržaj C (%) računat za početnu celulozu.

Može se konstatovati da se produženjem trajanja reakcije povećava sadržaj C u akrilatu kao i  $Y$ , koji za molarni odnos celuloza/kalijum-terc-butilat/akrilolil hlorid = 1:3:10 i vremena trajanja reakcije od 10 h iznosi  $Y = 80,7\%$ .

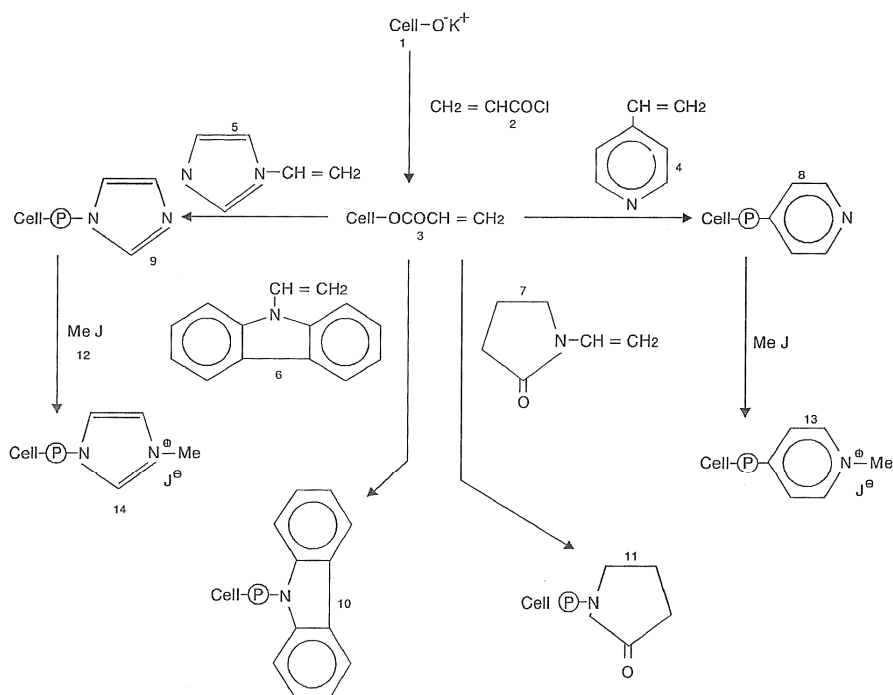
Stepen supstitucije akrilata celuloze,  $DS$ , računat je pomoću odnosa karakterističnih vrpci u jednačini (2):

$$DS = D_{1720} / D_{1410} \quad (2)$$

Stepen supstitucije,  $DS$ , za akrilat celuloze dobijen pri optimalnim uslovima sinteze u ovom radu iznosi 2,4 što je oko tri puta više nego iz literature [17]:  $DS = 0,81$  i  $Y = 27\%$ .

Može se zaključiti da su optimalni uslovi sinteze akrilata celuloze celuloza/kalijum-terc-butilat/akrilolil-hlorid = 1:3:10 uz vrijeme trajanja reakcije 10 h,  $DS = 2,4$  i  $Y = 80,7\%$ .

Sintetizovani akrilat celuloze je korišćen kao polazna supstanca za izvođenje reakcije radikalne kopoli-merizacije sa 4-vinilpiridinom (4), 1-vinilimidazolom, (5) 9-vinilkarbazolom (6) i 1-vinil-2-pirolidonom (7), upotrebljavajući AIBN kao inicijator kopoli-merizacije kako je to prikazano na slici 4. Reakcijom akrilata celuloze (3) i 4-vinilpiridina (4) nastaje kalemljeni kopo-



Slika 4. Kalemljeni kopolimeri celuloze sa vinilnim monomerima.

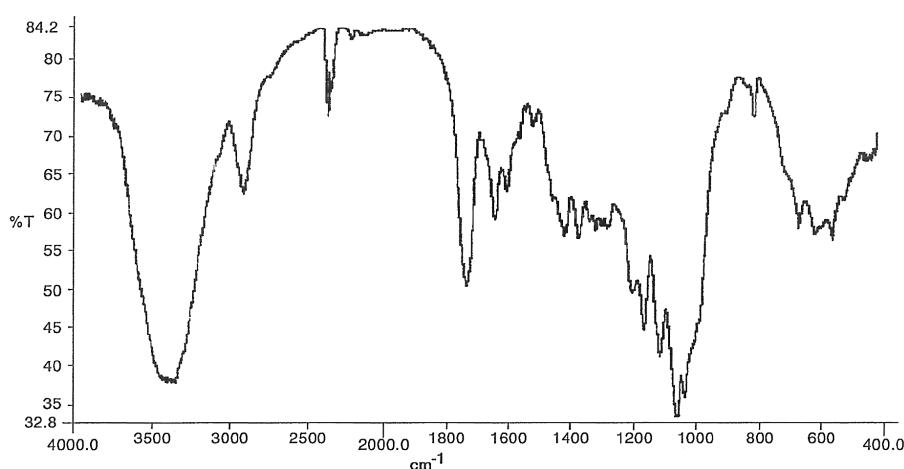
Figure 4. Cellulose grafted copolymers with vinyl monomers.

limer celuloza poli-4-vinilpiridin (Cell-PVP) (**8**) čija struktura je potvrđena IR-spektrom, prikazanim na slici 5, koji pokazuje vrpce na 1620 i 820  $\text{cm}^{-1}$ , karakteristične za molekul piridina.

Reakcijom akrilata celuloze (**3**) i 1-vinilimidazola (**5**) nastaje celulozni poli-1-vinil-imidazol (Cell-PVIm) (**9**), a IR spektar pokazuje karakteristične vrpce na 1620, 1480, 910, 820 i 740  $\text{cm}^{-1}$ . Akrilat celuloze (**3**) u reakciji sa 9-vinilkarbazolom (**6**) daje poli-9-vinil-karbazol (Cell-P9VK) (**10**) a IR spektar pokazuje karakteristične vrpce na 1580, 1310, 1210, 740 i 720  $\text{cm}^{-1}$ . Akrilat celuloze (**3**) u reakciji sa 1-vinil-2-pirolidonom (**7**) daje poli-1-vinil-2-pirolidon (Cell-P1V2P) (**11**) a IR spektar pokazuje karakteristične vrpce na 1650, 1310 i 890  $\text{cm}^{-1}$ .

Rezultati elementarne analize sintetizovanih kalemljenih kopolimera celuloze su prikazani u tabeli 2. Pored eksperimentalno određenih vrijednosti u tabeli 2 prikazane su i brojne vrijednosti za sadržaj ugljenika, vodonika, kiseonika, azota i joda u navedenim uzorcima izračunate iz bruto formula osnovnih strukturnih elemenata uz pretpostavku da su supstituisane sve tri hidroksilne grupe u molekulu celuloze.

Na osnovu elementarne analize računski i iz jednačina su određene neke karakteristike kalemljenih kopolimera celuloze kao što su: maseni udio kalemljenih derivata,  $X$ ; odnos derivatiziranih dijelova/celulozne vinil grupe,  $Z$ ; stepen kalemljenja kopolimera, mas%, i prikazane u tabeli 3.



Slika 5. IR (KBr) spektar Cell-PVP.

Figure 5. IR (KBr) spectrum of Cell-PVP.

Tabela 2. Rezultati elementarne analize sintetizovanih kopolimera celuloze

Table 2. Elemental analysis results of cellulose synthesized copolymers

Derivat	Segment formula <sup>a</sup> Molarna masa, g mol <sup>-1</sup>	Elementalna analiza <sup>b</sup> , %				
		C	H	O <sup>c</sup>	N	J <sup>d</sup>
Celuloza	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	44,4	6,2	49,5	–	–(Teor)
	162	42,53	6,4	51,07	–	–(Ekso)
Cell-akrilat	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	50,00	5,6	44,4	–	–
	216	47,02	5,97	47,01	–	–
Cell-P1V2P	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> N	55,00	6,42	34,25	4,28	–
	327	49,93	6,28	41,54	2,25	–
Cell-P9VK	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> N	67,50	5,60	23,50	3,40	–
	409	77,74	5,20	10,42	6,64	–
Cell-PVP	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> N	59,80	5,90	29,90	4,36	–
	321	52,43	6,05	36,75	4,77	–
Cell-PVIm	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	54,19	5,80	30,97	9,00	–
	310	47,90	5,91	40,43	5,76	–
Cell-1Me-PVPJ	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	44,06	4,75	20,79	3,00	27,4
	463	45,11	5,31	26,53	2,93	20,12
Cell-3Me-PVImJ	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> J	39,82	4,64	21,35	6,19	28,00
	452	42,63	5,39	32,61	5,25	14,12

<sup>a</sup>Formula osnovnog strukturnog elementa; <sup>b</sup>za svaki derivat, u prvom redu je data teorijska, a u drugom eksperimentalna vrednost; <sup>c</sup>odreden iz razlika; <sup>d</sup>Rezultati kulometrijskih odredivanja pri konstantnom potencijalu

Tabela 3. Rezultati određivanja nekih karakteristika kalemljenih kopolimera celuloze  
Table 3. Results of some characteristics of cellulose grafted copolymers

Derivati	Maseni udio određivanja kalemljenih polimera, $X$	Odnos derivata djelova/cel. vinil grupa, $z$	Stepen kalemljenja masa, %
Cell-P1V2P	0,16	0,18	17,80
Cell-P9VK	0,76	1,75	91,53
Cell-PVP	0,16	0,20	35,70
Cell-PVIm	0,05	0,06	19,34

Maseni udio kalemljenih kopolimera računa se na osnovu jednačina:

$$E = (1 - X)A + 64,8X(\text{Cell-P1V2P}) \quad (3)$$

$$E = (1 - X)A + 87,0X(\text{Cell-P9VK}) \quad (4)$$

$$E = (1 - X)A + 80,0X(\text{Cell-PVP}) \quad (5)$$

$$E = (1 - X)A + 63,8X(\text{Cell-PVIm}) \quad (6)$$

gdje je  $E = \%C$  nađen u kalemljenom kopolimeru,  $64,8 = \%C$  računat na 1-vinil-2-pirolidon segment,  $87,0 = \%C$  računat na 9-vinilkarbazol segment,  $80,0 = \%C$  računat na 4-vinilpiridin segment,  $63,8 = \%C$  računat na 1-vinilimidazol segment.

Odnos derivatiziranih dijelova/celulozne vinil grupe,  $Z$ , računa se iz jednačine:

$$Z = [(100X/M)]/[Y(1 - X)/F] \quad (7)$$

gdje su  $X$  i  $Y$  izračunato prije,  $F$  – prosječna molarna masa celuloznog segmenta prilagođenog za stepen supstitucije.

$$F = (YG)/100 + [(1 - Y)/162]/100 \quad (8)$$

gdje je  $G$  – teoretska molarna masa derivata glukoze,  $162$  – teoretska molarna masa ostatka glukoze u molekulskom lancu celuloze,  $M$  – teoretska molarna masa kalemljenih monomera.

Stepen kalemljenja sintetizovanih kopolimera ce-

luloze je određen prema jednačini:

$$\text{Stepen kalemljenja} = MN/AT \quad (9)$$

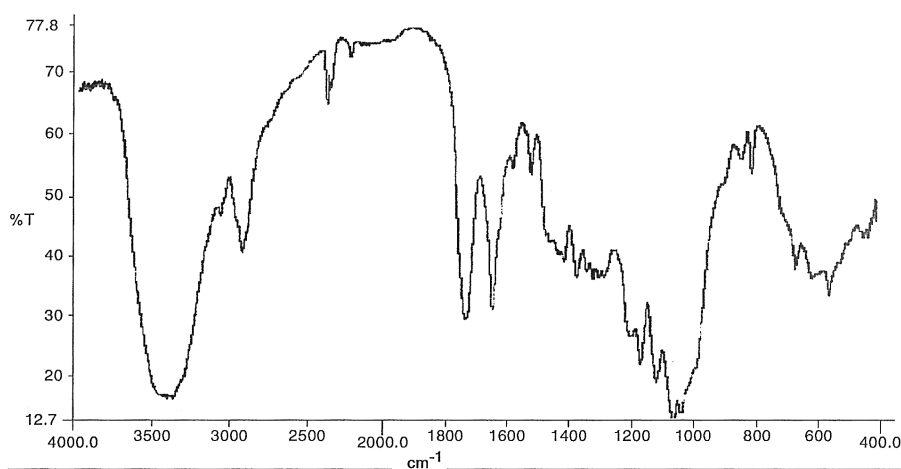
gdje je  $N$  – maseni procenat azota u kalemljenom kopolimeru celuloze određen elementarnom analizom,  $AT$  – atomska masa azota.

U reakciji Cell-PVP sa metil-jodidom nastaje celuloza -1-metilpoli-4-vinilpiridinium jodid (Cell-1Me-PVPJ) čija je struktura dokazana IR spektroskopijom i prikazana na slici 6.

IR spektar pokazuje karakterističnu vrpca na  $1642 \text{ cm}^{-1}$  koji odgovara  $C=N^+$ -kvaternizovanom azotu u piridinskom prstenu.

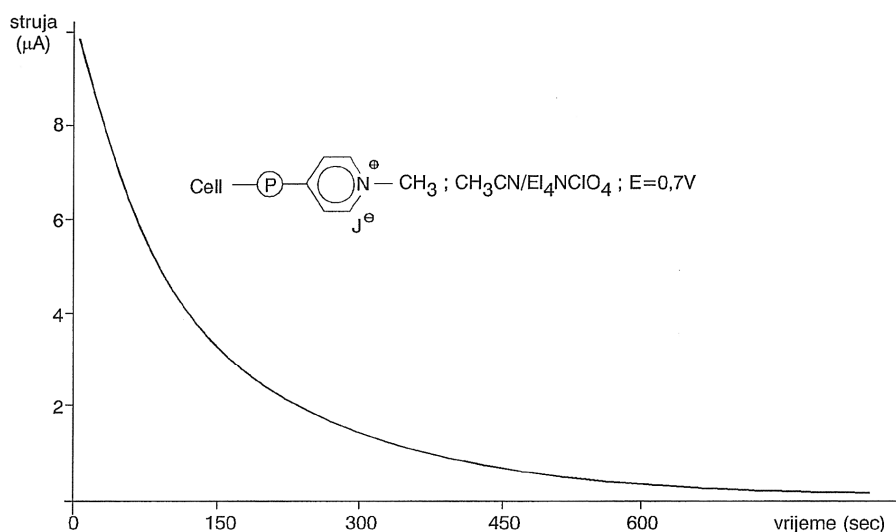
Da bi se odredio sadržaj joda u kalemljenom kopolimeru Cell-1Me-PVPJ koji je dobijen iz Cell-PVP kvarternizacijom azotovog atoma sa metil-jodidom primijenjena je kulometrijska metoda. Izvršena je kulometrija pri konstantnom potencijalu drugog talasa ( $E = 0,7 \text{ V}$ ) cikličkog voltamograma u ćeliji sa dijafragmom i Pt-mrežicom ( $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ ) nakon miješanja (60 min) kalemljenog kopolimera Cell-1Me-PVPJ u  $\text{CH}_3\text{CN-Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $0,1 \text{ M}$  rastvoru i snimljena krive struja-vrijeme, a količina propuštenog elektriciteta je izmjerena električnim integratorom i prikazana na slici 7.

Korišćenjem metode kulometrije pri konstantnom potencijalu ( $E = 0,7 \text{ V}$ ) određena je količina elektriciteta izmjerena električnim integratorom, neophodna za potpunu oksidaciju jodidnog jona u jod i izračunat sadržaj



Slika 6. IR (KBr) spektar Cell-1-Me-PVPJ.

Figure 6. IR (KBr) spectrum of Cell-1-Me-PVPJ.



Slika 7. Kulometrijska kriva oksidacije Cell-1-Me-PVPJ (14,5 mg) u 0,1 M  $Et_4NClO_4^-CH_3CN$  rastvoru na 0,7 V.  
Figure 7. Coulometric oxidation time curve of Cell-1-Me-PVPJ (14.5 mg) in 0.1 M  $Et_4NClO_4^-CH_3CN$  solution at 0.7 V.

joda u sintetizovanom uzorku Cell-1Me-PVPJ od 20,12 mas%.

## ZAKLJUČAK

Razrađen je postupak optimizacije akrilata celuloze i on je uspješno primijenjen za sintezu akrilata lignina i tanina. Detaljno je ispitan uticaj odnosa reaktanata u reakcionoj smjesi celuloza, kalijum-terc-butilat, akrilol hlorid i vremena reakcije na prinos akrilata celuloze. Optimalni uslovi sinteze pri kojima se dobija akrilat celuloze sa stepenom supstitucije od 2,4 ostvareni su kada je odnos reaktanata celuloza/ kalijum-terc-butilat/ akrilol-hlorid (1:3:10) i vrijeme trajanja reakcije 10 h. Radikalnom kopolimerizacijom sintetizovanog akrilata celuloze sa 4-vinilpiridinom, 1-vinilimidazolom, 1-vinil-2-pirolidonom i 9-vinilkarbazolom, sintetizovani su kalemljeni kopolimeri celuloze Cell-PVP, Cell-PVIm, Cell-P-1V2P i Cell-P9VK. U reakciji sa metil jodidom i Cell-PVP sintetizovan je Cell-1-Me-PVPJ.

## LITERATURA

- [1] A. Bhattachanya, B.N. Misra, *Prog. Polym. Sci.* **29** (2004) 767–814.
- [2] V. Bojanić, S. Jovanović, I. Tabaković, *Hem. ind.* **52** (1998) 191–198.
- [3] D. Klem, B. Heublein, H. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem.* **44** (2004) 3358–3393.
- [4] M.A. Hubbe, O.J. Rojas, A. Lucia, M.Sain, *Bio. Res.* **3** (2008) 929–980.
- [5] J. Moran, V.A. Alvarez, V.P. Cyras, A. Vazquez, *Cellulose* **15** (2008) 149–159.
- [6] S. Jovanović, Ž. Stojanović, K. Jeremić, *Hem. ind.* **56** (2002) 447–460.
- [7] Th. Heinze, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 2341–2364.
- [8] G.S. Chauhan, B. Singh, S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **98** (2005) 373–382.
- [9] K.C. Gupta, S. Sahoo, *J. Appl. Polym. Sci.* **81** (2001) 2286–2296.
- [10] M. Coskun, M.M. Temuz, *Polym. Int.* **54** (2004) 342–347.
- [11] G.S. Chauhan, H. Lal, *Desalination* **159** (2003) 131–138.
- [12] G.S. Chauhan, L. Guleria, H. Lal, *Polym. Polym. Compos.* **11** (2003) 19–29.
- [13] G.S. Chauhan, S.K., Dhinan, L.K. Guleria, B.N. Mirsa, I. Kaur, *Radiat. Phys. Chem.* **58** (2000) 181–190.
- [14] G.S. Chauhan, B. Singh, S. Chauhan, S.K. Dhiman, D. Kumor, *J. Appl. Polym. Sci.* **100** (2006) 1522–1530.
- [15] A.S. El-Khouly, Y. Takahasli, A. Takoda, A.A. Safaan, E. Kenawy, Y.A. Hafiz, *J. Appl. Polym. Sci.* **116** (2010) 1788–1795.
- [16] Z.A. Rogovin, L.S. Golbraich, *Die Chemische Behandlung und Modifizierung der Cellulose*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.
- [17] A. Akelah, D.C. Sherrington, *J. Appl. Polym. Sci.* **26** (1983) 3377–3384.
- [18] X. P. Yuan, E. Y. Ding, *Chin. Chem. Lett.* **8** (2006) 1129–1132.
- [19] V. Bojanić, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1994.
- [20] V. Bojanić, R. Tabaković, I. Tabaković, M. Dabović, P. Dvornić, M. Govedarica, Novi kalemljeni kopolimeri na bazi celuloze i lignina, postupak za njihovo dobijanje i primjena za selektivnu sorpciju plemenitih metala, Patentna prijava broj P-576/93, objava prijave patenta; Glasnik intelektualne svojine Beograd 5/95 broj 576/93, C08F251/02.
- [21] V. Bojanić, S. Jovanović, Kalemljeni kopolimeri celuloze i lignina, Udruženje Defendologa Republike Srpske, Banjaluka, 2003.
- [22] V. Bojanić, S. Jovanović, R. Tabaković, I. Tabaković, *J. Appl. Polym. Sci.* **60** (1996) 1719–1725.

- [23] V. Bojanić, S. Jovanović, M. Teodorović, Hem. ind. **51** (1997) 158–161.
- [24] V. Bojanić, S. Jovanović, L. Jovanović, Hem. ind. **55** (2001) 163–166.
- [25] V. Bojanić, I. Tabaković, S. Jovanović, Hem. ind. **52** (1998) 290–294.
- [26] V. Bojanić, S. Jovanović, Hem. ind. **54** (2000) 33–36.

## SUMMARY

### OPTIMIZATION OF CELLULOSE ACRYLATE AND GRAFTED 4-VINYLPYRIDINE AND 1-VINYLMIDAZOLE SYNTHESIS

Vaso Bojanić

Faculty of Agriculture, University of Banja Luka, Banja Luka, Republic of Srpska, BIH

(Scientific paper)

Optimization of cellulose acrylate synthesis by reaction with sodium cellulose and acryloyl chloride was carried out. Optimal conditions for conducting the synthesis reaction of cellulose acrylate were as follows: the molar ratio of cellulose/potassium-*t*-butoxide/acryloyl chloride was 1:3:10 and the optimal reaction time was 10 h. On the basis of elemental analysis with optimal conditions for conducting the reaction of cellulose acrylate, the percentage of substitution of glucose units in cellulose  $Y = 80.7\%$ , and the degree of substitution of cellulose acrylate  $DS = 2.4$  was determined. The grafting reaction of acrylate vinyl monomers onto cellulose in acetonitrile with initiator azoisobutyronitrile (AIBN) in a nitrogen atmosphere was performed, by mixing for 5 h at acetonitrile boiling temperature. Radical copolymerization of synthesized cellulose acrylate and 4-vinylpyridine, 1-vinylimidazole, 1-vinyl-2-pyrrolidinone and 9-vinylcarbazole, cellulose-poly-4-vinylpyridine (Cell-PVP), cellulose-poly-1-vinylimidazole (Cell-PVIm) and cellulose-poly-1-vinyl-2-pyrrolidinone (Cell-P1V2P) and cellulose-poly-9-vinylcarbazole (Cell-P9VK) were synthesized. Acrylate cellulose and cellulose grafted copolymers were confirmed by IR spectroscopy, based on elementary analysis and the characteristics of grafted copolymers of cellulose were determined. The mass share of grafted copolymers,  $X$ , the relationship of derivative parts/cellulose vinyl group,  $Z$ , and the degree of grafting copolymers of cellulose (mass%) were determined. In reaction of methyl iodide and cellulose-poly-4-vinylpyridine (Cell-PVP) the cellulose-1-methyl-poly-4-vinylpyridine iodide (Cell-1-Me-PVPI) was synthesized. Cellulose acrylate and grafted copolymers were obtained with better thermal, electrochemical and ion-emulation properties for bonding of noble metals Au, Pt, Pd from water solutions. The synthesis optimization of cellulose acrylate was applied as a model for the synthesis of grafted lignin copolymers and grafted tannin polymers with vinyl monomers.

Ključne reči: Celuloza • Akrilat celuloze • Kalemljenje vinilnih monomera

Key words: Cellulose • Cellulose acrylate • Vinyl grafted monomers