

ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 661.728.8: 547-39

М.Р. Чобіт, О.Р. Беднарська, В.С. Токарєв
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКАЦІЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМ ОЛІГОПЕРОКСИДОМ

© Чобіт М.Р., Беднарська О.Р., Токарєв В.С., 2003

Проведено дослідження кінетики модифікації целюлози олігопероксидом із застосуванням газо-рідинної хроматографії і комплексного термічного аналізу. Це дозволило встановити оптимальні умови проведення процесу.

The kinetic investigations of cellulose modification by oligoperoxide were performed with the aids of gas-liquid chromatography and complex thermal analysis. That allowed to establish the optimal conditions for this process fulfillment.

Постановка проблеми. Останнім часом целюлоза набуває широкого використання як наповнювач при одержанні композиційних полімерних матеріалів, що знаходять застосування в автомобільній, меблевій, лакофарбовій та інших галузях промисловості [1, 2]. Особливо перспективним є використання целюлози при створенні біодеградабельних полімерних матеріалів, які набувають все більшого значення у зв'язку з питанням утилізації відходів полімерних матеріалів [3]. Однак використання целюлози як наповнювача полімерних матеріалів ускладнюється тим, що спостерігається значна різниця у поверхневих енергіях матричного полімеру і целюлози, а також сильна міжмолекулярна взаємодія між макромолекулами останнього. Ці фактори спричиняють погане змочування і диспергування целюлози в матричному полімері і низьку адгезійну взаємодію на межі розділу фаз. У цьому контексті поверхнева модифікація целюлози є перспективним шляхом підвищення компатибілізації, а відтак і покращання експлуатаційних властивостей композитів на їх основі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Незважаючи на те, що дослідження в галузі поверхневої модифікації целюлози проводяться протягом вже багатьох десятиріч і відома достатня кількість різних методів її реалізації [4], аналіз сучасних наукових публікацій показав, що розробка нових підходів до вирішення цієї проблеми досі залишається актуальною [5—7]. Особливого значення набувають методи прищеплення полімерних ланцюгів до поверхні целюлозних матеріалів [5, 6], оскільки це є одним з найбільш потужних шляхів, який дозволяє суттєво і цілеспрямовано змінювати їх властивості. Ініціювання прищепленої полімеризації може здійснюватись УФ опроміненням [6] або використанням окисно-відновної системи у присутності солей Ce^{4+} [7]. Перспективним, на наш погляд, може виявитись також метод модифікації, за яким на поверхні целюлози спочатку проводять іммобілізацію функціональних радикальних ініціаторів [7, 8], які здатні в подальшому забезпечити прищеплення до неї

полімерних ланцюгів заданої природи. Так, у попередній роботі [8] нами була показана принципова можливість використання пероксидного коолігомеру з ангідридними групами для модифікації целюлозних матеріалів, в результаті чого досягалась іммобілізація на її поверхні реакційних —O—O— груп.

Мета роботи. Дослідження кінетичних закономірностей процесу поверхневої модифікації целюлози коолігомером пероксидного мономера з малеїновим ангідридом (*ПМ—МА*).

Експериментальна частина. Як модель для кінетичних досліджень була використана гранульована целюлоза (SIGMA Chemical Co) з середнім розміром частинок ≈ 20 μ .

Олігопероксид *ПМ—МА* був синтезований і очищений за методикою [9] і досліджуваний зразок мав такі характеристики: вміст активного кисню $[O_{акт}] = 4,3$ %, вміст ангідридних груп — 25 %, характеристична в'язкість в ацетоні $[\eta] = 0,12$ дл/г.

Інші реагенти і розчинники використовували марки “ЧДА” без додаткового очищення.

Кількість іммобілізованого на целюлозі *ПМ—МА* характеризували величиною $[O_{акт}]$, яку визначали, враховуючи результати аналізу на газо-рідинному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 продуктів термічного розпаду його пероксидних груп при температурі $190 \pm 10^\circ\text{C}$. Згідно з [10] такими характерними продуктами розпаду є ацетон і *трет*-бутиловий спирт (ТБС), які утворюються в еквімолярній кількості щодо кількості розкладених пероксидних груп. Типова хроматограма продуктів розпаду пероксидованої целюлози подана на рис. 1. Розбіжність між паралельними аналізами зазвичай не перевищувала ± 5 %

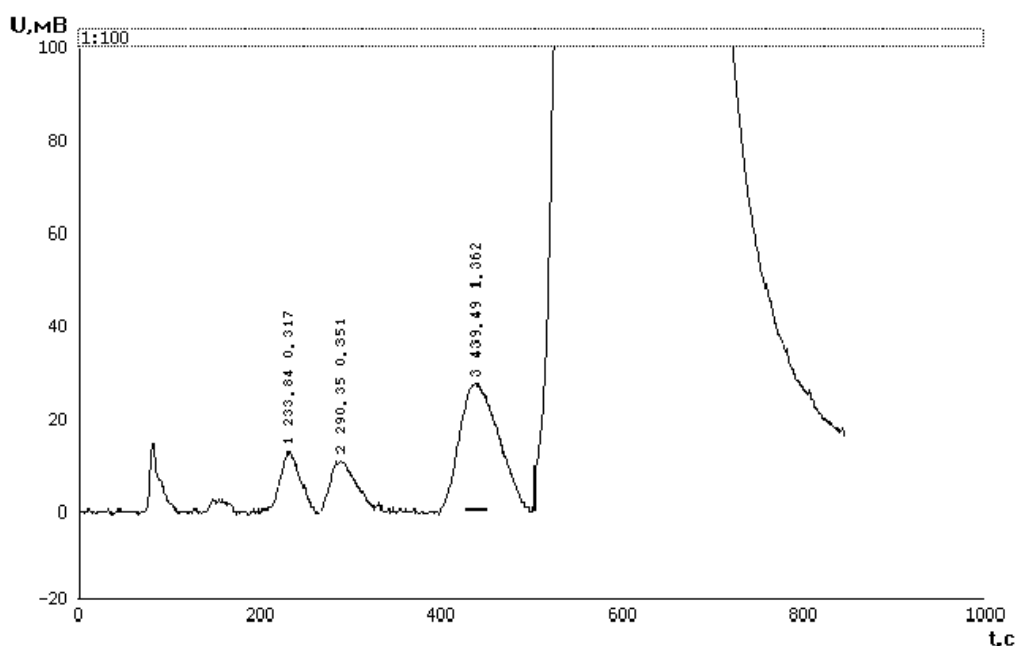


Рис. 1. Типова хроматограма продуктів розпаду пероксидованої целюлози.

Піки відповідають виходу продуктів:

1 — ацетон; 2 — *трет*-бутиловий спирт; 3 — хлороформ (стандарт)

Комплексний термічний аналіз вихідної немодифікованої целюлози, олігомеру *ПМ—МА* та целюлози з прищепленим *ПМ—МА* проводили на приладі Derivatograf Q-1500D в інтервалі температур 293...523 К при швидкості нагріву 5 К/хв та швидкості індикаторної стрічки на самописці 5 мм/хв.

Результати та обговорення. Модифікацію целюлози проводили ацилюванням її поверхневих гідроксильних груп ангідридними групами олігопероксиду *ПМ—МА* в середовищі діоксану [8], що зумовлено розчинністю *ПМ—МА*. Паралельно і незалежно від процесу взаємодії $—OH$ і ангідридних груп може відбуватися термічний розклад $—OO—$ груп олігопероксиду, тому з метою пониження температури реакції процес проводили в присутності каталізатора, яким слугував триетиламін (*TEA*). Встановлено, що іммобілізація макромолекул *ПМ—МА* достатньо ефективно відбувається у присутності еквімолярної до ангідридних груп кількості *TEA* при температурах 50...70 °С (рис. 2). Відсутність *TEA* або введення його в кількості меншій за еквімолярну, чи використання сульфатної кислоти як каталізатора дає значно гірші результати порівняно з проведенням процесу за вищезгаданих умов.

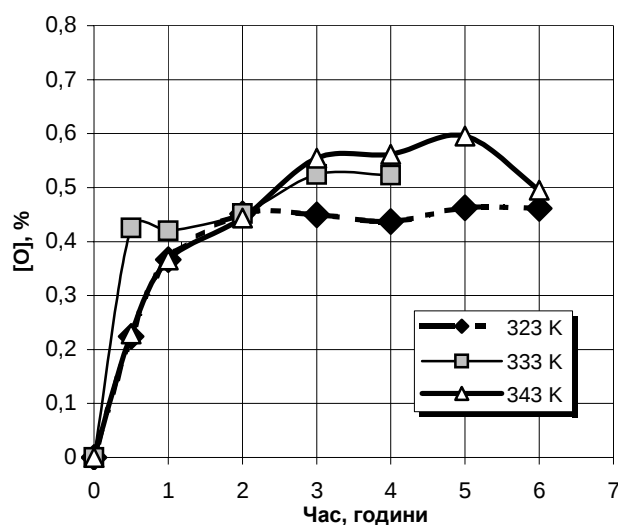


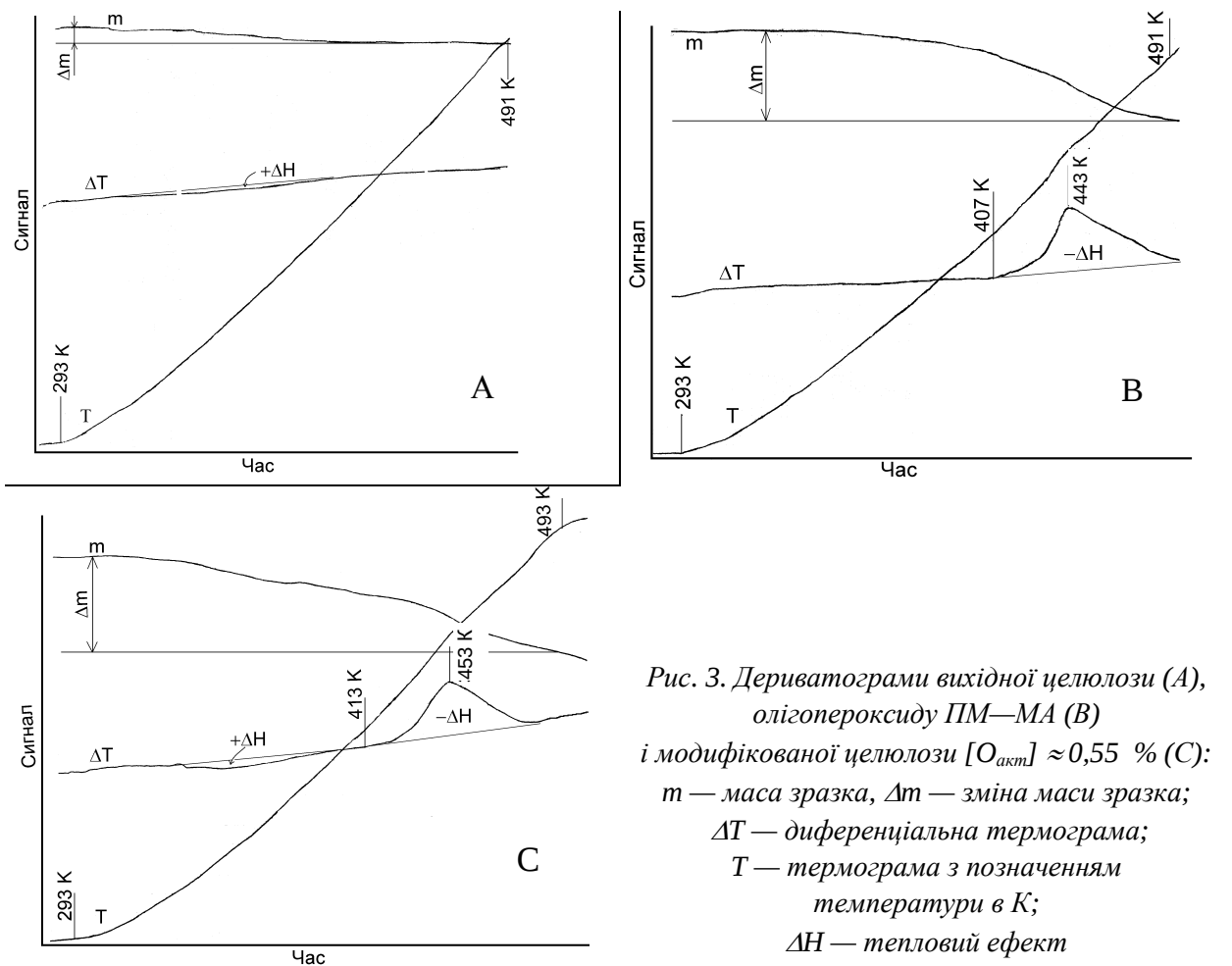
Рис. 2. Кінетичні криві процесу прищеплення *ПМ—МА* до поверхні модельної целюлози в діоксані

Форми кінетичних кривих (рис. 2), що містять ділянку крутого підйому на початку з наступним різким уповільненням при досягненні певного значення кількості зв'язаного *ПМ—МА*, свідчить про складність цього процесу, який умовно можна розділити на дві стадії. На першій стадії відбувається адсорбція макромолекул олігопероксиду на ще не зайнятій, вільній поверхні целюлози, внаслідок чого всі макромолекули олігопероксиду, що досягають поверхню, практично без перешкод адсорбуються. Далі адсорбовані макромолекули реагують з гідроксильними групами целюлози з утворенням ковалентних (естерних) зв'язків, при цьому утворення навіть одного такого зв'язку макромолекулою олігопероксиду призводить до її незворотного зв'язування з поверхнею адсорбенту. Цей процес перебігає доти, доки вся поверхня целюлози не буде зайнята макромолекулами *ПМ—МА*. Подальша хімічна взаємодія макромолекул, що досягають поверхні целюлози пізніше, буде можливою лише за умов ущільнення існуючого адсорбційного шару за рахунок зміни конформації зв'язаних адсорбційними і хімічними зв'язками макромолекул. Це дуже повільний процес, того ж конформація макромолекул може взагалі “заморожуватись” за умов утворення ними певної кількості хімічних зв'язків із субстратом. Отже, наявність точок перегину на кінетичних кривих при вмісті $[O_{акт}] \approx 0,4$ %, зумовлена уповільненням процесу іммобілізації олігопероксиду внаслідок заповнення його макро-

молекулами доступної поверхні субстрату, що створює стеричні перешкоди для зв'язування додаткових макромолекул адсорбату.

Як вже згадувалось вище, поряд із взаємодією ангідридних груп олігопероксиду з $-OH$ групами целюлози може відбуватися і термічний розклад його $-OO-$ груп як в розчиннику, так і на поверхні субстрату. Очевидно, саме це спричиняє часткову втрату $[O_{акт}]$, яка спостерігається на кінетичній кривій при 343 К (рис. 1) після досягнення максимуму приблизно на 5-й годині. Беручи до уваги наведені міркування і аналізуючи експериментальні кінетичні залежності, оптимальними умовами проведення процесу модифікації целюлози олігопероксидом ПМ—МА можна вважати час реакції 3–4 години при 60...70 °С.

Наявність, пероксидних фрагментів у зразках модифікованої целюлози доведено також комплексним термогравіметричним аналізом (рис. 3).



Як видно з кривих комплексного термічного аналізу олігомеру ПМ—МА (рис. 3, В), зміна маси зразка спостерігається в інтервалі температур 407...491 К і супроводжується виділенням тепла, що зумовлено розкладом його пероксидних груп з утворенням летких продуктів, в тому числі *трет*-бутилового спирту та ацетону (рис. 1). У зразку немодифікованої вихідної целюлози (рис. 3, А) за цих умов ніяких змін не спостерігається, а незначна зміна маси, що спостерігається під час нагрівання до 373 К і супроводжується

поглинанням тепла, характеризує втрату вологи. Адже відомо [11], що целюлоза може містити до 20 % зв'язаної і незв'язаної води, вміст якої суттєво залежить від зовнішніх умов (відносна вологість, температура). З кривих комплексно термічного аналізу модифікованої целюлози (рис. 3, С) видно, що в інтервалі температур 293...373 К спостерігається ендотермічний процес, пов'язаний з втратою вологи, а при 413...494 К відбувається екзотермічний розклад пероксидних груп іммобілізованого ПМ—МА.

Висновки. Кінетичні дослідження модифікації целюлози олігопероксидом, виконані із застосуванням газо-рідинної хроматографії і комплексного термічного аналізу, дозволили встановити такі оптимальні умови проведення процесу в діоксані: каталізатор — триетиламін, температура 60...70 °С, час реакції — 3–4 години. Целюлозні матеріали з іммобілізованими —ОО— груп передбачається використати для створення полімерних композитів з покращеними експлуатаційними властивостями.

1. Leonard Y. Mwaikambo, Martin P. Ansell. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2002. — 84. — P. 2222—2234.
2. Maguno A. 2nd International wood and natural fibre composites symposium, Kassel, Germany, June 28—29, 1999. — 29—1.
3. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // *Успехи химии*. — 2000. — 69. — № 5. — 494—503.
4. Прогресс полимерной химии / Под ред. В.В. Коршака. — М.: Наука, 1969. — С. 158—197.
5. On Huan Wen, Shin-ichi Kuroda, Hitoshi Kubota. Temperature-responsive character of acrylic acid and N-isopropylacrylamid binary monomers-grafted celluloses // *European Polymer Journal* — 2001. — 37: — P. 807—813
6. Maha M. Ibrahim, Eman M. Flefel, Waleed K. El-Zawawy. Cellulose membranes grafted with vinyl monomers in homogeneous system // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2002. — 84. — P. 2629—2638.
7. Voronov S., Donchak V., Harhai H., Tokarev V., and Fernandez C. Peroxide macro-initiators for improving biodegradability of polymers // *Polymer International*. — 2001. — 50. — № 6. — P. 688—692.
8. Чобім М.Р., Троценко С.Є., Монцібович Р.О., Токарев В.С. Модифікація целюлози пероксидним коолігомером з ангідридними групами // *Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”*. — 2000. — № 395. — 129—132.
9. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // *Высокомолек. соед.* — Сер. А. — 1983. — 25. — № 5. — С. 997—1004.
10. Воронов С.А., Васильев В.П., Пучин В.А., Токарев В.С. Исследование кинетики термического распада олигомерного пероксида // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. — 1983. — 26. — № 10. — С. 1246—1248.
11. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. — Т. 1. — М.: Химия, 1963. — 566 с.