

М.Р. Чобіт, В.І. Штомпель, С.Є. Троценко, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ МОДИФІКОВАНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ

© Чобіт М.Р., Штомпель В.І., Троценко С.Є., Воронов С.А., 2009

Проведено рентгенографічні дослідження модифікованих зразків целюлози. У результаті проведених досліджень встановлено структурні параметри досліджуваних зразків та вплив модифікації на них.

The carried out X-ray analysis of modified samples of cellulose. As a result of the carried out researches is established structural parameters of the investigated samples and influence of updating on them.

Постановка проблеми. Властивості полімерних композитних матеріалів, зокрема целюлозонаповнених, визначаються насамперед структурою і властивостями міжфазних шарів. Зазвичай поверхнева модифікація полімерів здійснюється цілеспрямованим прищепленням поверхневого полімерного шару визначеної природи та будови. Конструювання полімерних наночарів на міжфазних поверхнях має важливе значення під час одержання полімерних сумішей або дисперсонаповнених термопластів. Проблема їх одержання полягає у тому, що переважна більшість полімерів є термодинамічно несумісними. Так, целюлозовмісні наповнювачі несумісні з більшістю багатотоннажних синтетичних полімерів, насамперед поліолефінів. Серед методів підвищення сумісності полімерів основним для них є локалізація на міжфазних границях макромолекул компатибілізаторів – полімерів, які мають в своїй структурі фрагменти, що частково суміщаються з компонентами полімерної матриці. Особливо перспективним є реакційне суміщення компонентів, коли макромолекули компатибілізаторів утворюються *in situ* під час змішування (екструзії).

Отже, актуальною проблемою є активація поверхні целюлозовмісних наповнювачів та формування на їх поверхні прищеплених шарів полімерів. Це відкриває нові перспективи одержання полімерних целюлозонаповнених композитів з поліпшеними фізико-механічними властивостями.

Аналіз досліджень і публікацій. Формування полімерних модифікуючих шарів на поверхні целюлози переважно здійснюється з використанням реакції передачі ланцюга на макромолекули целюлози [1, 2] використанням окисно-відновних систем, у яких макромолекули целюлози відіграють роль відновника [3, 4], або шляхом введення радикалоутворювальних груп у макромолекулу целюлози [5].

Мета роботи – дослідити структуру різних зразків целюлозних матеріалів. Встановити факт прищеплення ланцюгів олігопероксиду та поліакрилонітрилу до целюлози. Визначити вплив модифікації на структуру целюлози.

Експериментальна частина. Об'єктами досліджень були целюлоза модельна гранульована (Цел-М) (SIGMA Chemical Co (США)); пероксидний олігомер ВЕП-МА, синтезований відповідно до методики [6]; целюлоза модифікована пероксидним олігомером ВЕП-МА (ЦМ), згідно з методикою [7]; целюлоза з прищепленими ланцюгами поліакрилонітрилу (Цел-М-гр-ПАН),

одержана відповідно до методики [8] та поліакрилонітрил (ПАН), неприщеплений гомополімер, одержаний під час полімеризації.

З аналізу показаних на рис. 1 ширококутових рентгенівських дифрактограм досліджуваних полімерів природного (модельної целюлози) та синтетичного (ПАН) походження випливає, що усі вони характеризуються аморфно-кристалічною структурою, однак рівень досконалості їх кристалічної структури має значні відмінності. Так, прояв значної кількості дифракційних максимумів на рентгенівській дифрактограмі вихідної модельної целюлози вказує на високу досконалість її кристалічної структури та значний рівень кристалічності. Зокрема, оцінка ступеня кристалічності $X_{кр}$ зразка №1 (табл.1) проведена за методом Метьюза [9]

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}) \times 100,$$

де $Q_{кр}$ та $(Q_{кр} + Q_{ам})$ – площа “кристалічних” дифракційних максимумів та усієї дифракційної кривої, показала, що ця величина становить більше як 70 % (таблиця).

Структурні параметри досліджуваних зразків

Зразки	Склад	$X_{кр}$, %	L^* , нм	l_p , нм	Q , відн. од.
№1	Цел-М	71	5,8	6,9 (16,6)	6,6
№2	ЦМ	72	6,1	7,2 (35,1)	5,1
№3	Цел-М-гр-ПАН	65	6,4	3,5 (18,8)	11,6
№4	ПАН	37	4,9	8,8 (28,6)	9,7

*Визначення ефективного розміру кристалів виконували з напівширини основних за інтенсивністю дифракційних максимумів за $2\theta_m = 22,3^\circ$ (для зразків №1–№3) і $2\theta_m = 16,8^\circ$ (для зразка №4).

Величина ефективного розміру кристалітів L в об’ємі чистої модельної целюлози визначена за допомогою рівняння Шеррера [10]:

$$L = K\lambda(\beta \cdot \cos\theta_m)^{-1},$$

де K – стала, пов’язана з формою кристалів ($K=0,9$ за невідомої форми кристалітів); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (для $\text{CuK}\alpha$ $\lambda \approx 0,154$ нм); β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) дифракційних максимумів, становить 5,8 нм.

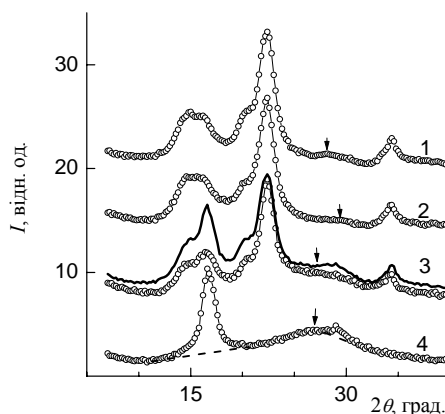


Рис. 1. Експериментальні (ооооо) та розрахункові (—) ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків Цел-М (1), ЦМ (2), Цел-М-гр-ПАН (3), а також чистого ПАН (4)

Реакція ацилування целюлози олігопероксидом ґрунтується переважно на її поверхні. Порівняно великий розмір макромолекули модифікатора не дає змоги проникати їй у нанопори целюлози. Це викликає лише незначні зміни кристалічної структури модельної целюлози. На це вказує зміна співвідношення інтенсивностей основного (за величиною інтенсивності) дифракційного максимуму з кутовим положенням $2\theta_m = 22,3^\circ$ і вторинного максимуму за $2\theta_m = 20,3^\circ$,

що має форму “плеча”, а також зміщення вершини малоінтенсивного мультиплетного дифракційного максимуму (на рис. 1 вказаний стрілкою) в область більших значень кутів розсіювання рентгенівських променів. Як показала оцінка, рівень кристалічності зразка №2 є однаковим із зразком №1, тоді як розмір кристалітів в об’ємі модифікованої целюлози пероксидним кополімером є дещо більшим (таблиця). Останнє може бути наслідком прищеплення тонкого шару олігопероксиду на поверхні кристалітів целюлози, що приводить до утворення внутрішньомолекулярних водневих зв’язків за участі протонів гідроксильних груп та атомів кисню карбоксильних і естерних груп. Одержані дані є доказом прищеплення олігопероксиду до поверхні целюлози.

Дещо інший вплив на кристалічну структуру целюлози має прищеплення макроланцюгів поліакрилонітрилу. Молекули мономера під час просочення целюлозного волокна можуть проникати у середину кристалітів. Враховуючи це, можна припустити, що прищеплювальна полімеризація може проходити як на поверхні волокна, так і в об’ємі кристалітів целюлози. Крім росту розмірів кристалітів, це може призводити до зміни кристалічної структури. З огляду на структурні параметри досліджуваних зразків, бачимо, що кристалічна структура ПАН (№4) є менш досконалою, ніж модельної целюлози, про що свідчить прояв на фоні дифракційного максимуму дифузного типу “аморфного гало” за $2\theta_m=27,0^\circ$, контури якого на рис. 1 вказані пунктирною лінією (крива 4), лише двох різних за інтенсивністю дискретних дифракційних максимумів – основного за $2\theta_m=17,7^\circ$ та вторинного ($2\theta_m=29,0^\circ$). Відповідно до цього рівень кристалічності та ефективний розмір кристалітів ПАН є значно меншими від аналогічних структурних параметрів зразка №1. Прищеплення 40 %мас. макромолекулярних ланцюгів цього полімеру до макроланцюгів модельної целюлози має прояв на рентгенівській дифрактограмі зразка №3 лише у незначному зростанні інтенсивності у кутовій області прояву основного за інтенсивністю дифракційного максимуму дискретного типу $2\theta_m=17,7^\circ$ та “аморфного гало” ($2\theta_m=27,0^\circ$). Щоб встановити, який би вигляд мала рентгенівська дифрактограма механічної суміші 60 мас. % модельної целюлози та 40 %мас. ПАН (у разі відсутності прищеплення поліакрилонітрилу до макроланцюгів модельної целюлози), провели розрахунок рентгенівської дифрактограми в припущенні адитивних внесків в дифракцію рентгенівських променів вихідних полімерів (№1 і №4) з рівняння:

$$I_{add} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де w_1, w_2 і I_1, I_2 – масова частка компонентів та їх інтенсивність розсіювання.

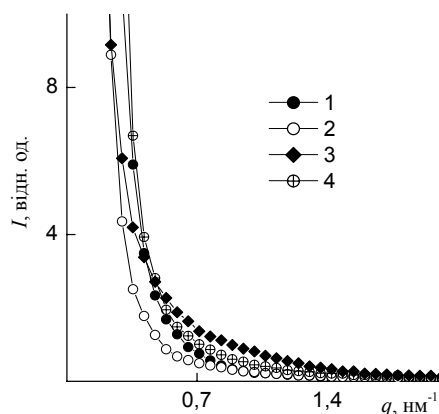


Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразків Цел-М (1), ЦМ (2), Цел-М-гр-ПАН (3), а також чистого ПАН (4)

Зіставлення експериментальної та розрахункової дифрактограм (криві 3) (рис. 1) вказує на їх відмінність, оскільки в розрахованій за адитивним принципом дифракційній кривій інтенсивність максимуму за $2\theta_m=17,7^\circ$ є значно вищою, а в області більших кутів має прояв розмитого вторинного дифракційного максимуму кристалічної структури ПАН ($2\theta_m=29,0^\circ$), а не аморфного гало, як на експериментальній дифрактограмі зразка №3. Крім того, зауважується значно більша кутова

напівширина основного дифракційного максимуму модельної целюлози ($2\theta_m=22,3^\circ$) на розрахунковій дифрактограмі порівняно з цим максимумом на експериментальній дифрактограмі. Останнє свідчить про більшу величину ефективного розміру кристалів модельної целюлози з прищепленими макроланцюгами ПАН, ніж у випадку механічної суміші зразків №1 і №4. Дійсно, як показав розрахунок, ефективний розмір кристалів модельної целюлози зразка №3 є більшим порівняно з величиною L як зразка №1, так і №2 (таблиця). Як і у випадку зразка модельної целюлози, модифікованої олігопероксидом ВЕП-МА, прищеплення макроланцюгів ПАН до модельної целюлози сприяє зростанню її кристалітів.

Для повнішої характеристики структурної організації зразків вихідної та модифікованої модельної целюлози проведені дослідження їх структури на надмолекулярному рівні. З аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних полімерів, представлених як у координатах I від q (рис. 2), так і в координатах Руланда [11] – $s_3I(s)$ від s^3 , де q – величина одиничного вектора розсіювання у просторі зворотної ґратки ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$), а $s=q/2\pi$ мають структурну гетерогенність (неоднорідність) як на мікро-, так і на макроскопічному рівнях. Мікрообластями гетерогенності в об'ємі досліджуваних полімерів є кристаліти та аморфні мікрообласті, тоді як макрообластями гетерогенності, які характерні особливо для ПАН і вихідної модельної целюлози (про що свідчить значна інтенсивність розсіювання в області малих значень q), можуть бути сфероліти чи мікропори. На розмір цих областей вказує величина такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності l_p , оцінку значень якого виконували за методом Руланда [11]. Цей структурний параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) різних за величиною електронної густини областей гетерогенності у двофазній системі:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де φ_1 , φ_2 – об'ємна частка i -ої фази (з аналізу профілів інтенсивності, представлених у координатах $s_3I(s)$ від s^3).

Як бачимо з наведених у таблиці значень цього параметра, найменший розмір мікрообластей гетерогенності (кристалітів) відбувається в об'ємі зразка №3, тоді як області макрогетерогенності найбільші у зразках №2 і №4.

Важливо відмітити, що досліджувані полімери відрізняються і рівнем гетерогенності структури, який визначається контрастом електронної густини $\Delta\rho$, який існує у їх об'ємі, на що вказує різна величина інтенсивності розсіювання в області значень вектора розсіювання q від 0,5 до 1,4 nm^{-1} . Оцінку відносного рівня гетерогенності структури досліджуваних полімерів проводили порівнянням значень їх інваріанта Порода Q :

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq,$$

величина якого є незалежною (інваріантною) по відношенню до форми мікрообластей гетерогенності та безпосередньо пов'язана із середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в об'ємі двофазних систем:

$$Q \sim \langle \Delta\rho^2 \rangle.$$

Як бачимо з даних таблиці, найбільший рівень гетерогенності характерний для зразків №3 і №4.

Висновки. Проведені рентгенографічні дослідження підтвердили факт формування прищеплених макроланцюгів поліакрилонітрилу від поверхні пероксидованої целюлози і показали, що модифікація модельної целюлози олігопероксидом та поліакрилонітрилом сприяє росту її кристалів. Вплив полімерної модифікації на параметри структурної гетерогенності целюлози є більш складним.

1. Ray Chaudhuri B.K., Hermans J.J. Grafting onto cellulosic macromolecules through chain transfer to mercaptoethyl side chains. II. Mechanism of the process // Journal Polymer Science. – 1961. – № 51. – p. 373–381. 2. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А. Кинетика привитої полімеризації

метилакрилата к водорастворимым полисахаридам // *Высокомолекулярные соединения*. – 1991. – Т. 33, №3. – С. 546–551. 3. Maha M.I., Eman M.F., Walled K., El-Zawawy. Cellulose membranes grafted with vinyl monomers in homogeneous system // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – № 84. – P. 2629–2638. 4. Gupta K.C., Sahoo S. Grafting of N,N'-methylene bis acrylamide onto cellulose using Co(III)-complex in aqueous medium // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – 76, №6. – P. 906–912. 5. Carlmark A., Malmström E.. Atom Transfer Radical Polymerization from Cellulose Fibers at Ambient Temperature // *Journal American Chemie. Societe*. – 2002. – VOL. 124. – N. 6. – P. 900–901. 6. Воронов С.А., Васильев В.П., Пучин В.А., Токарев В.С. Исследование кинетики термического распада олигомерного пероксида // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. – 1983. – 26, №10. – С. 1246–1248. 7. Чобіт М.Р., Троценко С.С., Монцібович Р.О., Токарев В.С. Модифікація целюлози пероксидним коолігомером з ангідридними групами // *Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2000. – № 395. – С. 129–132. 8. Чобіт М.Р., Токарев В.С., Воронов С.А. Одержання прищеплених кополімерів целюлози // *Вісник НУ “Львівська політехніка”*. – 2005. – №536. – С. 61–65. 9. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. The x-ray measurement of the amorphous content of polythene samples // *Acta cryst.* – 1949. – Vol.2, №1. – P.85–90. 10. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с. 11. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determonation and signi-ficance of systematic deviations from Porod's law // *Journal Applied Crystal.* – 1971. – Vol.4, №1. – P.70–73.

УДК 547.747

С.В. Скачко, О.І. Гевусь, Л.В. Долинська, М.М. Борзенков

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра органічної хімії

ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

© Скачко С.В., Гевусь О.І., Долинська Л.В., Борзенков М.М., 2009

Описано одержання функціональних похідних ненасичених жирних кислот за естерною групою та подвійним зв'язком. Встановлено основні закономірності перебігу реакцій та основні характеристики продуктів.

The synthesis of functional derivatives of unsaturated fatty acids with ester group and double bond is presented. The major features of the process have been investigated and main characteristics have been selected.

Постановка проблеми. Сьогодні однією із надзвичайно важливих проблем хімії і технології органічних речовин є створення доступних реагентів – реакційноздатних сурфактантів, мономерів і ініціаторів для модифікації міжфазної поверхні колоїдних систем різних класів, одержання засобів транспортування лікарських препаратів та інших матеріалів біомедичного призначення. Відомо, що включення у молекули сполук фрагментів речовин природного походження у багатьох випадках забезпечує біологічну толерантність матеріалів на їх основі. Тому в останні роки значна увага приділяється хімічній модифікації сполук природного і біотехнологічного походження. В останнє десятиліття у зв'язку із катастрофічним ростом концентрації парникових газів у атмосфері і забруднення різних екосистем токсичними продуктами нафтохімії швидкими темпами розвивається хімія і технологія альтернативних видів сировини для хімічної промисловості та палива, так звана “зелена хімія”. У зв'язку з цим похідні тригліцеридів жирних кислот, що входять до складу багатьох жирів та олій рослинного і тваринного походження, розглядають як перспективну