

видно, що, змінюючи час полімеризації та послідовність завантаження, можна регулювати товщину компатибілізуючого шару.

Отже, було показано, що наявність у структурі якірного кополімеру пероксидних груп дає змогу проводити прищеплену полімеризацію вінілових мономерів, ініційовану з поверхні дисперсного ZnO і, як результат, формувати на поверхні частинок шар компатибілізуючого полімеру заданої природи і товщини.

1. Брык М.Т. *Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.* – Киев: Наук. думка, 1981. – 288 С. 2. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. *Hetero-functional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compound Lviv: 1994.* – 86р. 3. Токарев В.С., Середюк В.А., Воронов С.А. *Особенности модификации пигментов ZnO и TiO<sub>2</sub> сополимерами малеинового ангидрида // Укр. хім. журн. – 1997. – Т. 63. – №2. – С. 127 – 132.* 4. Багдасарьян Х.С. *Теория радикальной полимеризации.* – М.: Наука. 1966. – 300С.

УДК 661.728.8:547-39

Р.С. Юр'єв, В.А. Дончак, С.А. Воронов, Х.І. Гаргай,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії

## МОДИФІКАЦІЯ КРОХМАЛЮ ПЕРОКСИДНИМ ОЛІГОЕСТЕРОМ ІЗ ХЛОРОАНГІДРИДНИМИ ГРУПАМИ

© Юр'єв Р.С., Дончак В.А., Воронов С.А., Гаргай Х.І., 2002

**Проведено модифікацію крохмалю олігоестером з функціональними пероксидестерними і хлороангідридами групами, в результаті чого досягнуто ковалентної іммобілізації центрів радикалоутворення на поверхні полісахариду.**

**Modification of starch by oligoester containing functional peroxyester and chloroanhydride groups was proceeded. As the result covalent immobilization of centers of radical formation on the polysaccharide surface was achieved.**

Особливий інтерес до полісахаридів як компонентів полімерних композитних матеріалів зумовлений насамперед їх фізико-хімічними властивостями, а також доступністю і можливістю поновлення в природі, що є важливим аспектом на фоні майбутньої ресурсної кризи [1]. Основна проблема, що перешкоджає широкому застосуванню полісахаридів як наповнювачів є погана сумісність їх високоенергетичної поверхні із низькоенергетичною полімерною матрицею. Тому модифікація полісахаридів з метою покращання їх сумісності з традиційними полімерними матеріалами є важливим завданням сьогодення. Одним із перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є іммобілізація центрів радикалоутворення на поверхні полісахаридів [2]. Такі центри надалі можуть брати участь у формуванні компатибілізуючого шару в композитах, що призводить до покращання адгезії наповнювача і полімерної матриці і, як наслідок, поліпшення фізико-механічних параметрів композитного матеріалу в цілому.

Ефективність такого підходу була підтверджена при модифікації целюлози пероксидним коолігомером на основі 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну і малеїнового ангідриду [3]. Мета даної роботи – модифікація іншого полісахариду – крохмалю – пероксидним олігоестером з функціональними хлороангідридними групами.

### Експериментальна частина

**Матеріали.** Тетрахлороангідрид піромелітової кислоти (ТХАПК) марки х.ч. використовували без попереднього очищення, поліетиленгліколь молекулярної маси 400 (ПЕГ) (Бельгія) і крохмаль картопляний (питома площа поверхні 1.9 м<sup>2</sup>/г, середній діаметр зерен 55 мкм) сушили *in vacuo* (1-2 торр) при 100°C до постійної маси. Піридин і 1,2-дихлороетан (ДХЕ) очищали за методиками [4], *трет*-бутилгідропероксид (ТБГП) отримували із *трет*-бутилового спирту і пероксиду водню за методикою [5].

**Синтез пероксидного олігоестеру з хлороангідридними групами.** 10 ммоль ТХАПК розчиняли в 15 мл сухого ДХЕ, розчин охолоджували до -5-0°C, після чого під час перемішування додавали розчин 15 ммоль ТБГП і 15 ммоль піридину в 10 мл ДХЕ, реакційну масу перемішували протягом 1 години, після чого додавали розчин 10 ммоль ПЕГ і 20 ммоль піридину в 5 мл ДХЕ і перемішували ще 3 години, поступово піднімаючи температуру реакційної маси до 15°C. Олігомер разом із хлоридом піридинію висаджували 60 мл сухого петролейного ефіру, із осаду олігомер екстрагували сухим етилацетатом (43 15 мл). Із екстракту відганяли розчинник при пониженому тиску (50 торр) і температурі до 50°C, залишок сушили *in vacuo* (1-2 торр) до постійної маси.

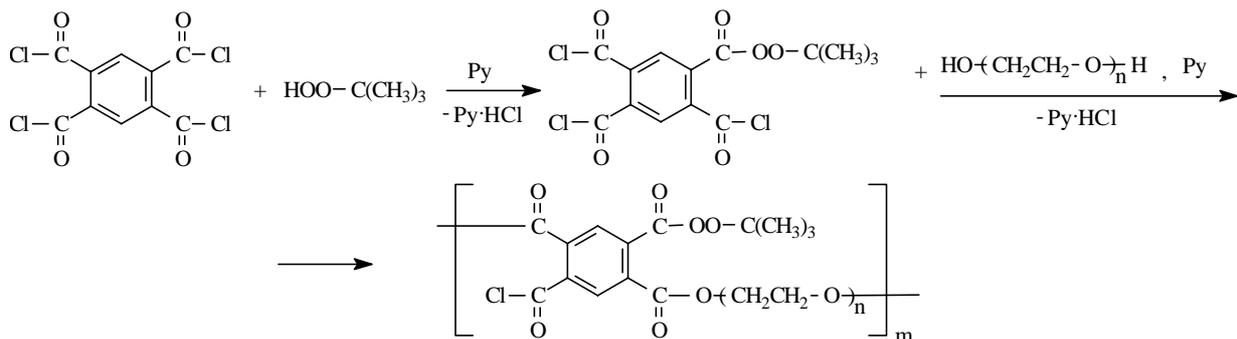
**Модифікація крохмалю пероксидним олігоестером.** До суспензії 5 г крохмалю в 20 мл сухого ДХЕ при перемішуванні додавали 1 мл піридину (метод 1) і розчин 0.2 г олігоестеру в 5 мл розчинника. Суміш перемішували при температурі 15°C протягом 5 год. Модифікований крохмаль відфільтровували і промивали на фільтрі 50 мл ДХЕ, після чого сушили *in vacuo* (1-2 торр) до постійної маси.

**Методи аналізу.** Вміст активного кисню визначали йодометричним методом за методикою [6], кислотне число визначали титруванням розчину олігоестеру в ацетоні водним розчином КОН у присутності фенолфталеїну, вміст активного хлору визначали меркуриметричним методом. ІЧ-спектри олігоестеру записували на спектрофотометрі “Specord M-80” в капілярному шарі в кюветах із КВг, а модифікованого крохмалю – в суспензії з вазеліновою олією.

### Обговорення результатів

Синтез олігоестеру проводили у дві стадії (схема 1).

Схема 1



Реагенти брали у молярному співвідношенні ТХАПК:ТБГП:ПЕГ=1:1.5:1, що дозволяє залишити в середньому 0,5 хлороангідридних груп на один фрагмент піромелітової кислоти.

Отриманий олігомер є прозорою жовтуватою смолоподібною речовиною, яка добре розчинна в полярних розчинниках (ацетоні, хлороформі). Структура олігоестеру підтверджена функціональним аналізом та ІЧ-спектроскопією (табл. 1, 2).

Таблиця 1

### Характеристики синтезованого олігоестеру

Вихід %	Характеристики олігомеру	Вміст [O] <sub>акт</sub> , %	Кислотне число мг КОН / г	Вміст [Cl] <sub>акт</sub> , %	Співвідношення функціональних груп		
					-OO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(O)Cl	-COOH
61	Знайдено	2.79	109	3.18	1.28	0.66	0.11
	Розраховано	3.26	76	2.41	1.5	0.5	0

На основі функціонального аналізу було розраховано молярні співвідношення між функціональними групами в синтезованому олігоестері (табл.1).

З табл.1 видно, що олігомер характеризується заниженим вмістом пероксидних груп, а також завищеним кислотним числом і вмістом активного хлору. Крім того, інтенсивна смуга поглинання при 1700 см<sup>-1</sup> вказує на наявність карбоксильних груп, які очевидно є результатом гідролізу хлороангідридних груп слідами води під час синтезу, виділення і очищення продукту.

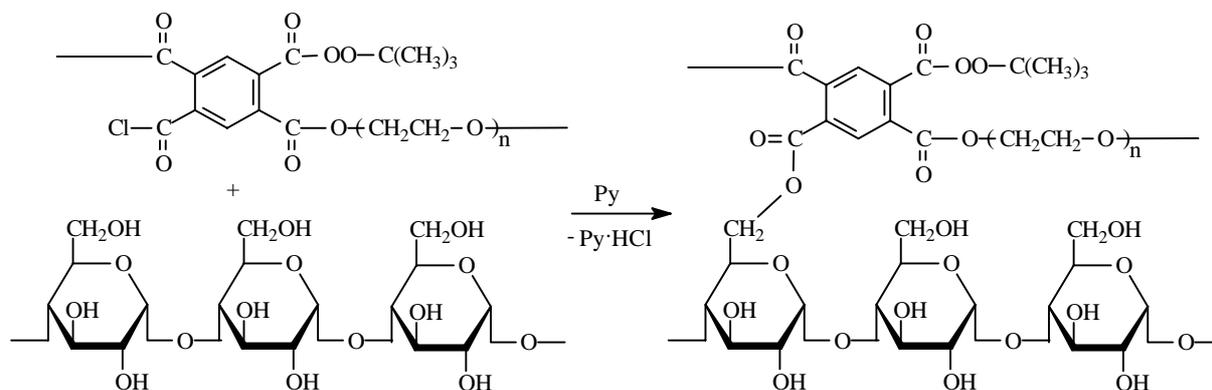
Таблиця 2

### ІЧ-спектроскопічна характеристика олігомеру

Тип коливань	$\nu$ (ОН) спирт, кислота	$\nu$ (C=O), кислота	$\nu$ (C=O), Ar-C(O)Cl	$\nu$ (C=O), естер	ланцюгові C-OO-C	трет-бутоксигрупа
Хвильове число	3448, 2600, 2500	1700	1752	1760, 1810	1000-1100	848

Синтезований олігоестер використовували для модифікації крохмалю. Хлороангідридні групи олігоестеру в присутності піридину здатні взаємодіяти із гідроксильними групами полісахариду з утворенням естеру, завдяки чому відбувається ковалентна ім.-мобілізація олігоестеру на поверхні крохмалю. При цьому пероксиестерні групи зберігаються, і далі можуть використовуватись як центри радикалоутворення (схема 2).

Схема 2



Наявність прищепленого олігоестеру підтверджується ІЧ-спектрами – в них присутні характеристичні смуги поглинання C=O і C-OO-C груп. При опроміненні модифікованого крохмалю УФ-світлом спостерігається його флуоресценція, що є підтвердженням наявності бензольних ядер.

Модифікацію крохмалю олігоестером можна проводити, не виділяючи останній із реакційної маси: після закінчення синтезу олігоестеру в реактор додають крохмаль і відповідну кількість піридину. Характеристики модифікованого крохмалю, отриманого за різними методиками, наведені в табл. 3.

Таблиця 3

### Характеристики модифікованого крохмалю

№	Завантаження реагентів, г					Вміст [O] <sub>акт.</sub> %	Вміст олігомеру в мод. крохмалі, %
	Крохмаль	Олігомер	ТХАПК	ПЕГ	ТБГП		
1	5	0.2	-	-	-	0.065*	2.4
2	8	-	3.2	3.9	1.3	0.45	14**

*Примітки:* \* визначали непрямим методом за залишковим вмістом олігомеру в реакційній масі після модифікації;

\*\* обчислювали за вмістом активного кисню.

Як видно із табл. 3, використовуючи цю методику можна досягнути значно вищого вмісту активного кисню в модифікованому крохмалі.

### Висновки

Показана принципова можливість модифікації крохмалю пероксидним олігоестером з хлороангідридними групами, синтезованим методом низькотемпературної поліконденсації ТХАПК, ПЕГ і ТБГП. Доведено наявність пероксидних груп в модифікованому крохмалі, які надалі можуть бути використані як центри радикалоутворення.

1. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova E.I. *Biodegradable starch-based polymeric materials // Russian Chemical Reviews.* – 2000. – Vol. 69. – №5. – P.451 – 459. 2. Voronov S., Donchak V., Harhai H., Tokarev V., Fernandez C. // *International Conference “Polymers in the Millenium” Macromolecules’99. Bath, England, PM23, 1999.* 3. Чобіт М.Р., Троценко С.Є., Монцибович Р.О та ін. *Модифікація целюлози пероксидним коолігомером з пероксидними групами // Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2000. – №395. – С.129 – 132. 4. Вайсберг А., Проскауер Э., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители.* – М., 1958. 5. Milas N.A., Surgenos D.M. *Studies in Organic Peroxides. VIII. T-Butyl Hydroperoxide and di-t-Butyl Peroxide // J.Amer.Chem.Soc.* – 1946. – Vol. .68. – №2. – P.205 – 206. 6. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений.* – М.,1978.