

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 TiO₂ 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 м²/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.

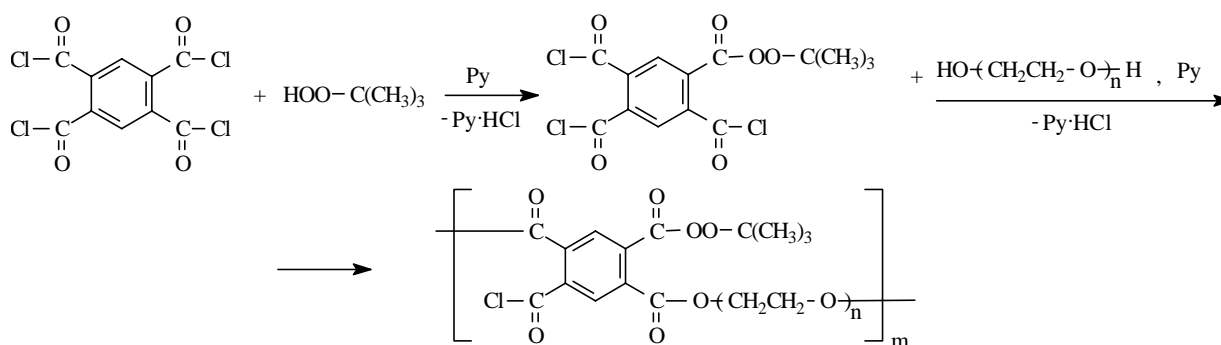
Модифікація крохмалю пероксидним олігоестером. До суспензії 5 г крохмалю в 20 мл сухого ДХЕ при перемішуванні додавали 1 мл піридину (метод 1) і розчин 0.2 г олігоестеру в 5 мл розчинника. Суміш перемішували при температурі 15°C протягом 5 год. Модифікований крохмаль відфільтровували і промивали на фільтрі 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] _{акт} , %	Кислотне число мг КОН / г	Вміст [Cl] _{акт} , %	Співвідношення функціональних груп		
					-OO-C(CH ₃) ₃	-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⁻¹ вказує на наявність карбоксильних груп, які очевидно є результатом гідролізу хлороангідридних груп слідами води під час синтезу, виділення і очищення продукту.

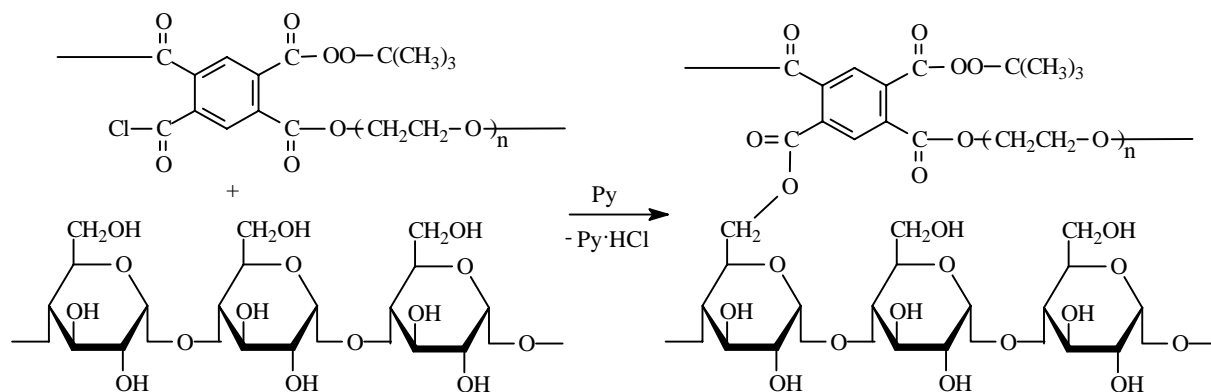
Таблиця 2

ІЧ-спектроскопічна характеристика олігомеру

Тип коливань	ν (ОН) спирт, кислота	ν (C=O), кислота	ν (C=O), Ar-C(O)Cl	ν (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] _{акт.} %	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.