

УДК 661.728.8: 547-39

Чобіт М.Р., Троценко С.Є., Монцибович Р.О., Токарев В.С.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ОХ

МОДИФІКАЦІЯ ЦЕЛЮЛОЗИ ПЕРОКСИДНИМ КООЛІГОМЕРОМ З АНГІДРИДНИМИ ГРУПАМИ.

© Чобіт М.Р., Троценко С.Є., Монцибович Р.О., Токарев В.С., 2000

Показано принципову можливість застосування пероксидного коолігомеру з ангідридними групами для модифікації целюлозних матеріалів, внаслідок чого досягається іммобілізація на їх поверхні активних -OO- груп.

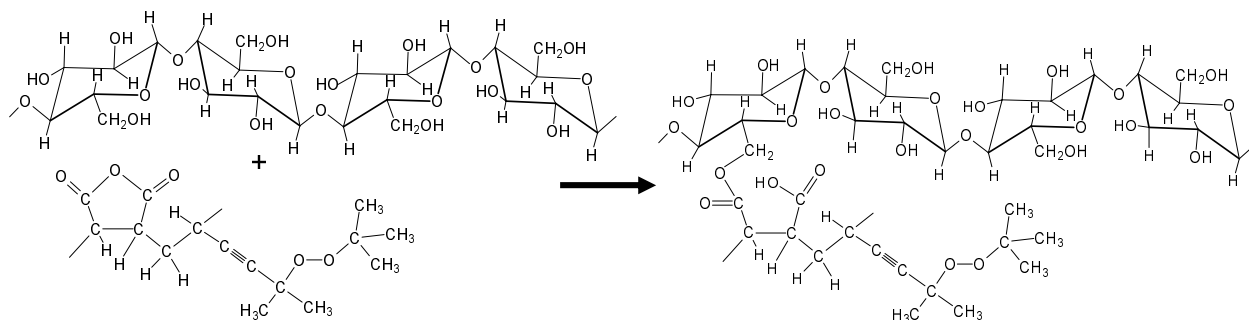
The principal possibility of using the peroxidic cooligomer with anhydride moiety for modification of cellulose materials was shown, due to what immobilization of reactive -OO- groups at their surfaces is achieved.

Останнім часом целюлозні матеріали викликають все більший інтерес і у промисловців, і у науковців як перспективні наповнювачі для створення полімерних композиційних матеріалів. Це пов'язане з їх перевагами порівняно з іншими матеріалами, які традиційно використовуються як наповнювачі, а саме: низька вартість, мала абразивність, невисока питома вага, значні ресурси, що можуть поновлюватись і, нарешті, екологічність [1]. Безпосередньому застосуванню целюлозних матеріалів як наповнювачів полімерів перешкоджає їх погана сумісність з більшістю комерційних полімерів. Целюлоза є високополярним полімером, міжмолекулярна взаємодія в якому стабілізована утворенням водневих зв'язків за рахунок гідроксильних груп. Це зумовлює її високу поверхневу енергію на відміну від більшості багатотонажних синтетичних полімерів, в першу чергу поліолефінів, які є малополярними. Значна різниця у поверхневих енергіях целюлози і матричного полімеру, а також сильна міжмолекулярна взаємодія між макромолекулами целюлози спричиняють її погане змочування і диспергування у матричному полімері і низьку адгезійну взаємодію на межі розділу фаз у таких системах.

У цьому контексті поверхнева модифікація целюлози є перспективним шляхом покращання властивостей композитів на її основі. Нещодавно було показано [2], що взаємодією функціональних пероксидів з гідроксильними групами целюлози досягається іммобілізація центрів радикалоутворення на її поверхні, які в подальшому були використані для ініціювання прищепленої полімеризації вінільних мономерів. Нами було встановлено [3], що коолігомер пероксидного мономеру з малеїновим ангідридом (ПМ-МА) є ефективним модифікатором мінеральних наповнювачів і, наприклад, поліетилен, наповнений модифікованою таким чином крейдою, має значно кращі фізико-механічні властивості, ніж наповнений немодифікованою крейдою [4].

Метою цієї роботи було показати принципову можливість використання ПМ-МА для поверхневої модифікації целюлози. Передбачалось, що така модифікація можлива за ра-

хунок взаємодії ангідридних груп ПМ-МА з гідроксильними групами целюлози за наведеною нижче схемою. Це приведе до утворення хімічних зв'язків між макромолекулами модифікатора і целюлози, а отже, до іммобілізації на поверхні останньої реакційноздатних пероксидних груп.



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали

Целюлоза. Як моделі були використані фільтрувальний папір “Синя стрічка” і целюлоза сульфітна небілена хвойна виробництва Сяського ЦПК, яка мала такі характеристики:

Таблиця 1

Характеристики целюлози

№ п/п	Показник	Значення
1	Вага відливки	75 г/м ²
2	Білизна	58,1 %
3	Жорсткість	25,3 к
4	Засміченість	410 мг
5	Вологість	20,2 %

Коолігомер ПМ-МА був синтезований і очищений за методикою [5] і досліджуваний зразок мав характеристики, наведені в табл.2.

Таблиця 2

Характеристики коолігомера ПМ-МА

Склад, мол. %		Вміст функціон. груп, мас. %		Елементний аналіз, мас. %		[η] в ацетоні, дл/г
ПМ	МА	[COOH]	[O] _{акт}	С	Н	
54.9	45.1	20.4	4.3	61.68	8.22	0.08

Інші реагенти і розчинники використовували марки “Ч” без додаткової очистки.

Методики експериментів

Модифікацію целюлози проводили у відповідних розчинах ПМ-МА в ампулах без перемішування при температурі 60 °С протягом 6 годин. Після модифікації зразки тричі промивали діоксаном і сушили при кімнатній температурі до постійної ваги.

Кількість прищепленого ПМ-МА розраховували, виходячи з результатів аналізу продуктів його термічного розпаду на газо-рідинному хроматографі ЛХМ-80, згідно із [6].

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

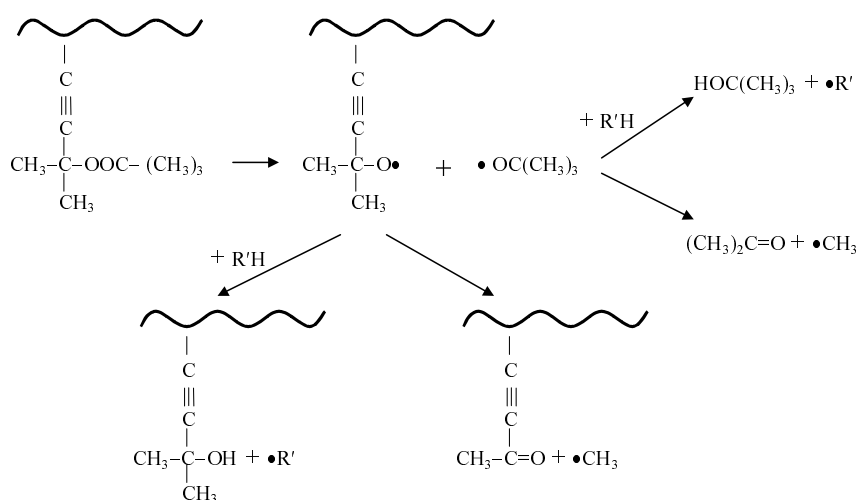
Реакцію модифікації целюлози ПМ-МА проводили у різних розчинниках – діоксані і оцтовій кислоті. Передбачалось, що остання сприятиме набухання целюлози за рахунок руйнування її міжмолекулярних водневих зв'язків [7], таким чином збільшуючи кількість доступних для ацилювання гідроксильних груп. Крім того, вона може сприяти перебігу цієї реакції, виступаючи як каталізатор. Для підвищення ацилюючої здатності ПМ-МА як каталізатор також застосовували триетиламін (ТЕА). Результати цих досліджень наведені у табл.3.

Таблиця 3

Характеристики процесу модифікації целюлозних матеріалів коолігомером ПМ-МА

№ дослідів	Завантаження (речовина / кількість)				Вміст [O] _{акт.} мас. %	Кількість прищепленого ПМ-МА, мас. %
	Субстрат	ПМ-МА	Розчинник	ТЕА		
1	Фільтр. папір / 0,55 г	0,5 г	Діоксан / 50 мл	0,1 г	0,15	4,16
2	Целюлоза / 0,98 г	0,25 г	Діоксан / 50 мл	0	0,062	1,72
3	Целюлоза / 0,91 г	0,25 г	Діоксан / 50 мл	0,1 г	0,30	8,33
2	Целюлоза / 0,84 г	0,5 г	CH ₃ COOH / 50 мл	0	0,069	1,92

Наявність ПМ-МА, іммобілізованого на целюлозі, доводили шляхом хроматографічного визначення продуктів розпаду пероксидних груп, що містяться у макромолекулах модифікатора. Такими характерними продуктами є ацетон і трет-бутиловий спирт (ТБС), які утворюються в результаті термолізу пероксидного коолігомера згідно з наведеною нижче схемою (типова хроматограма продуктів термолізу зразків модифікованої целюлози показана на рисунку).



Цей метод був застосований через труднощі визначення кількості прищепленого коолігомеру прямим методом за приростом ваги зразка субстрату. Відомо [7], що целюлоза містить біля 20 % зв'язаної і незв'язаної вологи, причому її вміст суттєво залежить від зовнішніх умов (відносна вологість, температура). Тому коливання маси зразка можуть перевищувати кількість прищепленого модифікатора, тобто ваговий метод має дуже велику

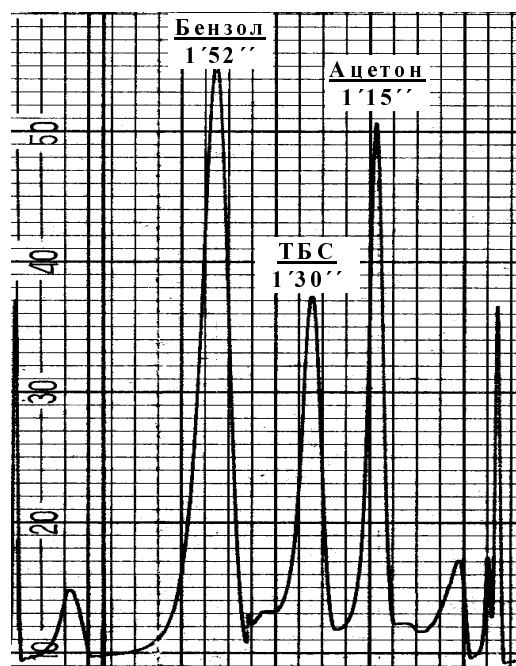


Рис.1. Хроматограма продуктів термолізу модифікованої целюлози.

Цифри вказують час виходу речовин.

Введені процесу у діоксані введення ТЕА дозволяє підвищити вміст прищепленого модифікатора майже в 5 разів (досліди 2 і 3 у табл.3). Проведення ж цієї реакції у оцтовій кислоті не дало суттєвого приросту у прищеплені ПМ-МА (досліди 2 і 4 у табл.3). Треба зазначити, що сульфитна целюлоза є більш активним субстратом і за аналогічних умов прищеплення ПМ-МА на неї проходить у 2 рази більш ефективно, ніж на фільтрувальний папір (досліди 1 і 3 у табл.3). Наразі ми не маємо задовільного пояснення цьому феномену, для з'ясування якого потрібні додаткові детальні дослідження структури обох матеріалів.

Тобто, в результаті проведених досліджень встановлена принципова можливість застосування пероксидного коолігомеру з ангідридними групами для модифікації целюлозних матеріалів, щоби іммобілізувати на ній активні -OO- групи, які в подальшому можуть бути використані для покращання збіжності і підвищення адгезії у полімерних композитах на їх основі.

1. Beshay A.D., Kokta B.W., Daneault C. *Polymer Composites* 6 (4), 261, 1985. 2. Voronov S., Donchak V., Harhai H., Tokarev V., and Fernandez C. // *International Conference "Polymers in the Millenium" Macromolecules '99. Bath, England, PM23. 1999.* 3. Tokarev V., Voronov S., Serebyuk V., Kozar M., Bednarska O. / *Adsorbtion Sci. Technol.*, 14 (4), 239, 1996. 4. Wagenknecht U., Tokarev V., Kretschmar B., Voronov S. / *EUROFILLERS '97, Manchester, 207. 1997.* 5. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. // *Высокомолек. соед. Сер.А*, 25 (5), 997, 1983. 6. Воронов С.А., Васильев В.П., Пучин В.А., Токарев В.С. // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 1983. 26 (10). 1246 с. 7. Роговин З.А. *Основы химии и технологии химических волокон*. Т.1. М., 1963.

похибку. Водночас, утворення таких специфічних продуктів, як ацетон і ТБС при відносно високих температурах (180...200 °С) можливе лише з пероксидних груп ПМ-МА. Це дозволяє безпосередньо визначати кількість -OO- груп іммобілізованих на целюлозі. Треба також зазначити, що при модифікації частково втрачається активний кисень внаслідок розкладу пероксидних груп модифікатора. Так, якщо вихідний коолігомер містить 4,3 мас. % активного кисню (табл.2), то після прогрівання його розчину у діоксані у присутності ТЕА при 60 °С протягом 6 годин (типові умови для модифікації) вміст активного кисню знижується до 3.6 мас. %. Ця зміна враховувалась при розрахунку кількості прищепленого модифікатора (табл.3).

З даних цієї таблиці видно, що ТЕА є більш ефективним катализатором реакції ацилювання, ніж оцтова кислота. Так, при про-