

УДК 547.458.81:678.664

## Дослідження впливу умов синтезу та структури діізоціанату на хімічну модифікацію похідних целюлози

*В.О. Віленський, Г.Є. Глієва, Г.Я. Менжерес*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Досліджено вплив температури синтезу та будови діізоціанату на структуру, теплофізичні та термомеханічні властивості уретановмісних етилцелюлози та ацетобутирату целюлози. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено реакції поліпрієднання між діізоціанатами та похідними целюлози. Показано, що результати досліджень структури узгоджуються з даними теплофізичних і термомеханічних властивостей отриманих полімерів.*

Хімічна модифікація похідних целюлози активно розвивається в напрямі створення на їх основі біосумісних нанокompatитів, які не тільки зберігають ресурси, а й дають змогу широко варіювати властивості та функціональність нових інженерних біосистем [1, 2]. Ці матеріали — дешеві, екологічно привабливі продукти життєвого циклу, їх виробництво є актуальним і прогнозованим. Наші дослідження з хімічної модифікації похідних целюлози реакційноздатними уретановмісними сполуками [3–8] показали, що отримані полімери набувають нових фізико-хімічних і теплофізичних властивостей, а їх нова хімічна структура уможливує подальшу модифікацію цих сполук магнітними та електричними полями [9, 10]. Такі властивості нових нанокompatитів зумовлені тим, що в міжмолекулярному просторі полісахариду відбуваються реакції поліпрієднання між NCO-групами діізоціанатів чи макродіізоціанатів і гідроксильними групами естерів целюлози, та формуються фрагменти олігоуретанів, просторові розміри яких у витягнутому стані знаходяться у межах від 1 до 100 нм, і дія названих полів за температури 100–150 °C зумовлює зміни в структурі полісахаридів і нанокompatитів.

Метою цього дослідження є вивчення впливу будови діізоціанату та температури синтезу на структуру, теплофізичні та термомеханічні властивості уретановмісних етилцелюлози (ЕЦ) та ацетобутирату целюлози (АБЦ).

### Експериментальна частина

Похідні целюлози переосаджували з ацетонового розчину в дистильовану воду, яку видаляли вакуумним сушінням за температури 80 °C та залишкового тиску 1,33 кПа до досягнення постійної ваги полімерів. Молекулярні маси ЕЦ (81 кмоль/кг) та АБЦ (74 кмоль/кг) визначали з даних характеристичної в'язкості розчинів полімерів у ДМФА за температури 25 °C за рівнянням Куна-Марка-Хувінка  $[\eta_{25}] = K_{\eta} M^{\alpha}$  [11]. ДМФА переганяли за температури

55–65 °C і залишкового тиску 0,5 кПа. Діізоціанати переганяли за залишкового тиску 0,5 кПа, температури 127 °C (1,6-гексаметилендіізоціанат (ГМДІ)) і 137 °C (2,4-; 2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ)).

Синтез уретановмісних похідних целюлози (УПЦ), згідно з роботою [3], проводили за температур 60, 80 і 90 °C. До реакційної суміші, що містила розчин 0,01 моля естеру целюлози в 20 мл ДМФА, додавали 0,05 моля діізоціанату. Реакція відбувалася за наявності каталізатора — дибутилдилаурату олова в кількості 0,003 % об'єму реагентів. Суміш витримували постійно перемішуючи на водяній бані протягом 3 год. Витрати NCO-груп контролювали титруванням реакційної суміші розчином HCl через 10–30 хв. Продукт реакції виливали на основу і сушили за температури 60 °C і тиску 1,33 кПа протягом 24 год. УПЦ мали вигляд крихких плівок білого кольору. Для дослідження кінетики реакції та вивчення структури УПЦ і вихідних естерів целюлози використовували метод ІЧ-спектроскопії. Реакційну суміш через певні проміжки часу наносили на платівки з КВТ і реєстрували ІЧ-спектри. Конверсію NCO-груп у ГМДІ аналізували за зменшенням відносної інтенсивності смуги валентних коливань цих груп при  $\nu$  2270  $\text{cm}^{-1}$ . Як внутрішній стандарт використовували смугу валентних асиметричних коливань –  $\text{CH}_2$ -груп при  $\nu$  2932  $\text{cm}^{-1}$ .

Спектри реєстрували на Фур'є-спектрометрі Tenzor-37 (Bruker Німеччина) та ідентифікували згідно з роботами [12, 13]. Кристалічну структуру зразків досліджували методом дифракції рентгенівських променів в області великих кутів на дифрактометрі ДРОН 4-07 у випромінюванні  $\text{CuK}_{\alpha}$  монохроматизованому Ni-фільтром. Дифрактограми нормували на товщину зразка та коефіцієнт послаблення ( $\mu/\rho$ ) рентгенівського випромінювання.

Температурну залежність питомої теплоємності  $C_p$  (кДж/(кг·град)) досліджували методом диференційної

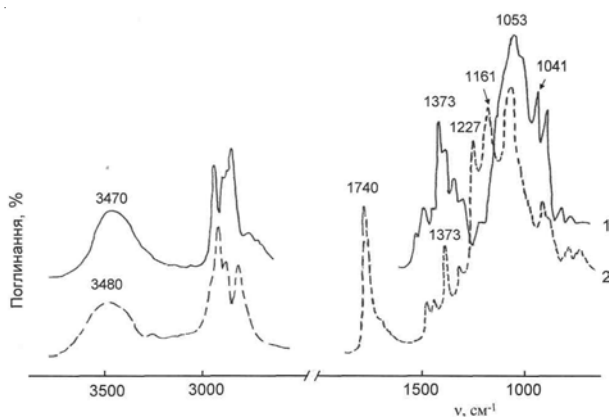


Рис. 1. Вихідні ІЧ-спектри етилцелюлози (1) та ацетобутирату целюлози (2)

скануючої калориметрії (ДСК) [14] в інтервалі температур 20–250 °С зі швидкістю нагрівання зразків 2 град/хв, маса зразка становила 0,05–0,10 г. Похибка вимірювання  $C_p$  не перевищувала 2 %.

Термомеханічні властивості УПЦ і вихідних естерів целюлози досліджували на універсальній термомеханічній установці, описаній у роботі [15], у режимі аксіального стиснення за питомого навантаження  $\sigma_{\text{шт}} = 2,56$  МПа в інтервалі температур 20–200 °С; зразки у вигляді таблеток діаметром 0,008 і товщиною 0,005 м нагрівали зі швидкістю 2,5 град/хв; похибка вимірювання деформації  $\epsilon(\%)$  не перевищувала 5 %.

#### Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 1 наведені ІЧ-спектри похідних ЕЦ і АБЦ. В ЕЦ виділені такі характеристичні смуги: деформаційних коливань 1280, 1308, 1373 і 1443  $\text{cm}^{-1}$ , валентних симетричних та асиметричних коливань при  $\nu$  2970, 2866  $\text{cm}^{-1}$  в угрупованні (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>). Найбільш інтенсивна смуга валентних коливань С–О–С-груп при  $\nu$  1053  $\text{cm}^{-1}$ , на її крилі зліва можна ідентифікувати ще один максимум при  $\nu$  1113  $\text{cm}^{-1}$ . Слід відмітити наявність в ІЧ-спектрі ЕЦ смуги при  $\nu$  3470  $\text{cm}^{-1}$ . За своїм положенням вона відповідає валентним коливанням ОН-груп, зв'язаних водневими зв'язками. ІЧ-спектр АБЦ складніший за спектр ЕЦ, оскільки до складу молекули АБЦ входить карбоксигрупа (–С=О)–R. Це приводить до появи в його ІЧ-спектрі інтенсивної смуги  $\nu$  (С=О) при 1740  $\text{cm}^{-1}$ . Так як і для ЕЦ, в ІЧ-спектрі АБЦ наявні смуги валентних (2966, 2870  $\text{cm}^{-1}$ ) і деформаційних коливань (1227, 1366 і 1458  $\text{cm}^{-1}$ ) –CH<sub>2</sub>, а також –CH<sub>3</sub>– в угрупованні (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Смуга валентних коливань зв'язаних водневими зв'язками ОН-груп в ІЧ-спектрі АБЦ знаходиться при 3480  $\text{cm}^{-1}$ . За своєю інтенсивністю вона менша, ніж відповідна смуга в спектрі ЕЦ. На відміну від ЕЦ, АБЦ – похідна целюлози високого ступеня заміщення, а в її елементарній ланці міститься тільки одна первинна гідроксильна група.

З метою встановлення реакційної здатності

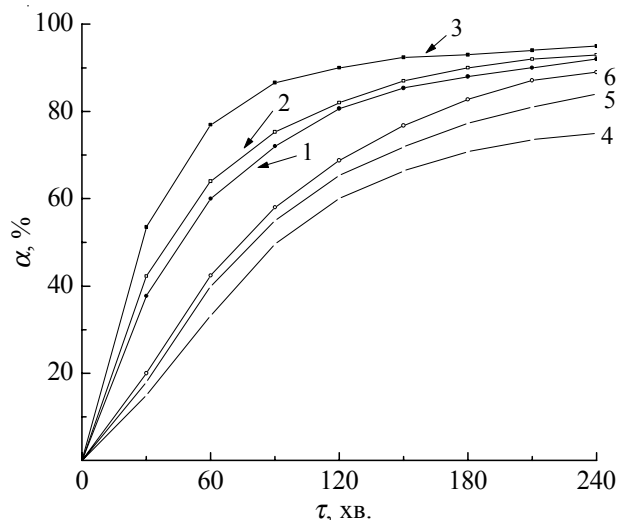


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення ( $\alpha$ , %) NCO-груп ГМДІ в системах ЕЦ+ГМДІ (1–3) та АБЦ+ГМДІ (4–6) за різних температур перебігу реакції: 60 – 1, 4; 80 – 2, 5 і 90 °С – 3, 6

гідроксильних груп ЕЦ та АБЦ за допомогою ІЧ-спектроскопії було досліджено перебіг реакції в системах ЕЦ+ГМДІ та АБЦ+ГМДІ за різних температур (60, 80 і 90 °С). На рис. 2 наведена залежність ступеня перетворення ( $\alpha$ , %) від часу перебігу реакції, для системи ЕЦ+ГМДІ – (криві 1–3) та АБЦ+ГМДІ – (криві 4–6) за різних температур. Як видно з рисунка, найбільш реакційноздатними виявились гідроксильні групи ЕЦ, у якій конверсія ізоціанатних груп у дослідженому діапазоні температур набуває значень 82–88 % системи, в той час як для системи АБЦ+ГМДІ 63–82 %.

Для підтвердження утворення поліуретанових фрагментів були проаналізовані ІЧ-спектри зразків у процесі перебігу реакції (рис. 3). Відомо, що уретанова група характеризується такими характеристичними смугами поглинання: смуга Амід I ( $\nu$  (С=О) при 1700–1720  $\text{cm}^{-1}$ ),

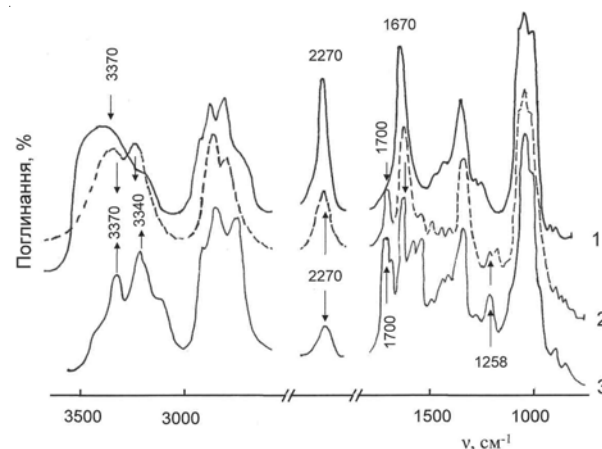


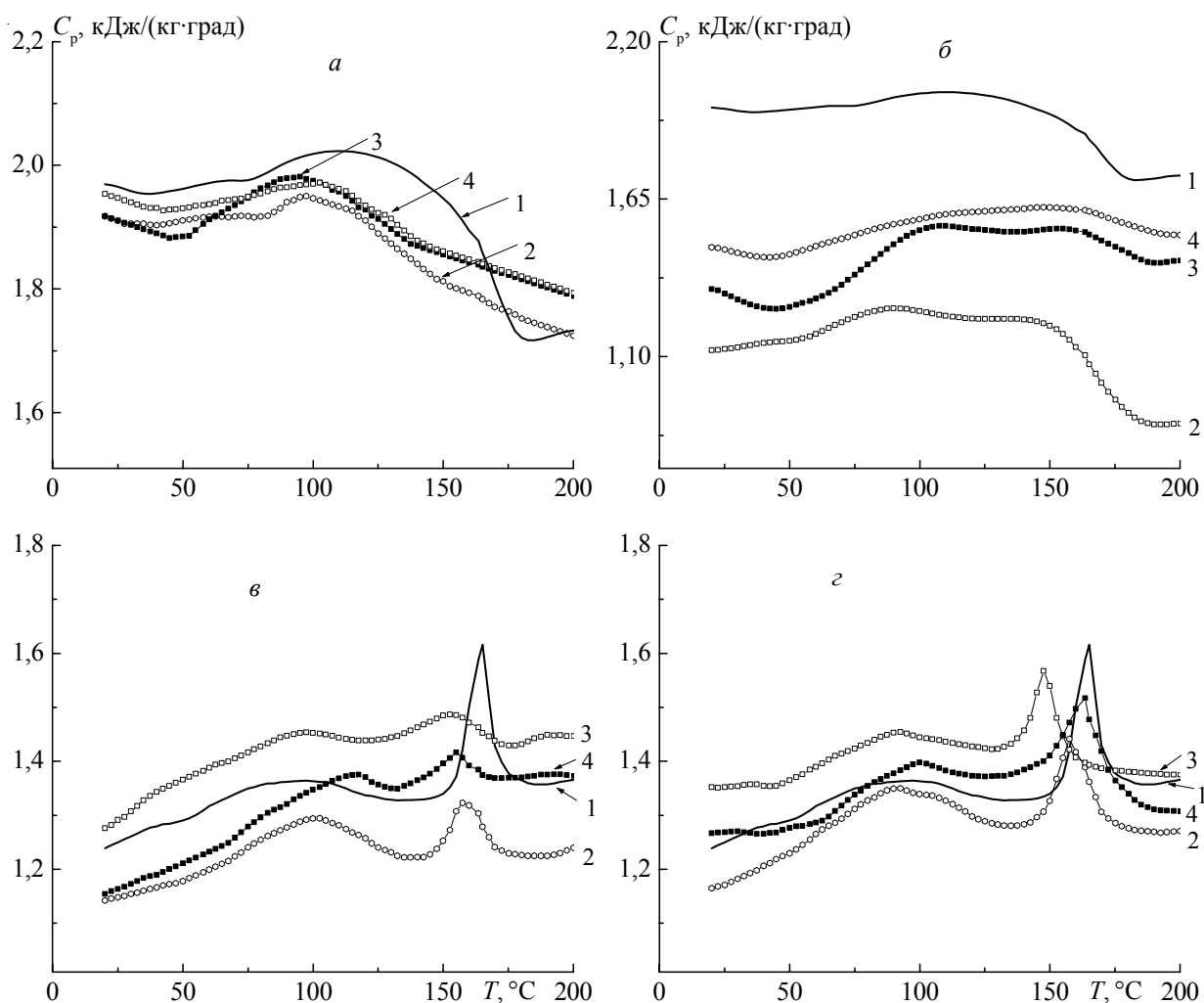
Рис. 3. ІЧ-спектри композиції ЕЦ+ГМДІ: 1 – вихідна система; 2 – через 30 хв перебігу реакції; 3 – після 3 год перебігу реакції

Таблиця 1. Ступінь перетворення ( $\alpha$ , %), відносна оптична густина смуг Амід I ( $1700\text{ см}^{-1}$ ) для системи ЕЦ + ГМДІ та Амід II ( $1540\text{ см}^{-1}$ ) для системи АБЦ + ГМДІ за різних температур синтезу

Час синтезу, хв	ЕЦ						АБЦ					
	Температура, °С											
	60		80		90		60		80		90	
	$D^H$	$\alpha$ , %	$D^H$	$\alpha$ , %	$D^H$	$\alpha$ , %	$D^H$	$\alpha$ , %	$D^H$	$\alpha$ , %	$D^H$	$\alpha$ , %
30	0,085	38	0,095	40	0,100	55	0,050	15	0,600	18	0,065	20
60	0,090	60	0,098	62	0,120	72	0,080	30	0,100	39	0,110	40
120	0,130	78	0,120	80	0,200	89	0,090	58	0,160	64	0,180	68
180	0,295	80	0,300	81	0,300	90	0,110	68	0,200	72	0,250	80
240	0,395	85	0,400	87	0,468	95	0,200	70	0,330	80	0,350	85

Амід II ( $\delta\text{NH}$ ) ( $1520\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ ), а також інтенсивною смугою валентних коливань зв'язаних водневими зв'язками NH-груп при  $\nu 3330\text{ см}^{-1}$  [12, 13]. На рис. 3 показано значне зменшення інтенсивності смуги поглинання  $\text{--NCO}$ -груп у ГМДІ при  $2270\text{ см}^{-1}$  та утворення при цьому смуг уретанового фрагмента ( $1700\text{ см}^{-1}$  Амід I,  $1540\text{ см}^{-1}$  Амід II). Слід також відмітити наявність у зразках залишків ДМФА, що призводить до появи в ІЧ-спектрах відповідних смуг (наприклад

$1670\text{ см}^{-1}$ ). При подальшому відкачуванні зразків у вакуумі ці смуги не виявляються. Концентрацію уретанових груп оцінювали за збільшенням відносної інтенсивності смуг Амід I ( $\nu, \text{C=O}$ ) і Амід II ( $\delta\text{NH}$ ) уретанового фрагмента, що утворюється внаслідок взаємодії  $\text{NCO}$ -груп ізоціанатів з  $\text{OH}$ -групами похідних целюлози. В табл. I наведені значення ступеня перетворення ( $\alpha$ , %) ізоціанатних груп, а також нормовані значення оптичних густин смуг Амід I для


 Рис. 4. Температурна залежність питомої теплоємності зразків ЕЦ, модифікованої ТДІ (а) і ГМДІ (б); АБЦ, модифікованої ТДІ (в) і ГМДІ (г): 1 – вихідна целюлоза; 2 – синтез за температури  $60\text{ °C}$ ; 3 –  $80$  і 4 –  $90$

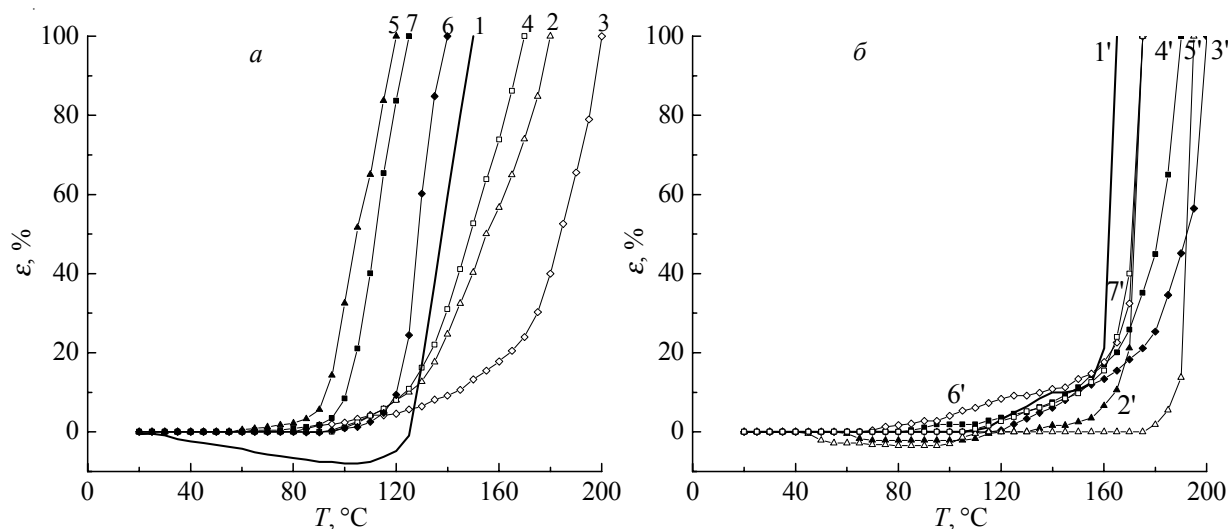


Рис. 5. Термомеханічні криві зразків на основі ЕЦ (а) та АБЦ (б), модифікованих ТДІ за  $T$  60 °С – 2, 2'; 80 – 3, 3' і 90 – 4, 4', а також модифікованих ГМДІ за  $T$  60 °С – 5, 5'; 80 – 6, 6' і 90 – 7, 7'. Вихідні ЕЦ – 1 і АБЦ – 2

системи ЕЦ-ГМДІ (табл. 1), та оптичних густин ( $D^H$ ) смуги Амід II для системи АБЦ + ГМДІ. Як видно з табл. 1, зі зростанням величини  $\alpha$  (%) величина  $D^H$  збільшується. Отже, кількість утворених поліуретанових фрагментів зростає. Вплив температури реакції на ступінь перетворення НСО-груп більш чітко простежується для системи АБЦ+ГМДІ.

При дослідженні ІЧ-спектрів композицій на основі похідних целюлози та ТДІ були виявлені ті ж кінетичні особливості перебігу реакції, що і при дослідженні систем на основі ГМДІ. Слід відзначити наявність у системах на основі похідних целюлози та ТДІ ароматичної складової, що призводить до появи в ІЧ-спектрах зразків смуг, пов'язаних із коливанням у бензольному циклі (діапазон спектра 1590–1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Термограми (рис. 4а, б) зразків ЕЦ, модифікованої діізоціанатами, показують, що синтезовані УПЦ є аморфними сполуками. Відмінність їх полягає в тому, що ароматичні фрагменти (залишки ТДІ) підвищують жорсткість макроланцюгів полісахариду, як видно з тенденції до зменшення інтенсивності температурних переходів у зразках, синтезованих за температури 60 і 90 °С (рис. 4а, криві 2, 4). Загалом питома теплоємність УПЦ, синтезованих за різних температур, подібна в межах похибки експерименту. Гнучкість ланцюжка ГМДІ та його здатність до кристалізації в складі ПУ [17] зумовлює обернену залежність щільності пакування макроланцюгів модифікованої ЕЦ від температури синтезу, як видно з рис. 4б. Величина  $C_p$  зростає в ряду зразків, синтезованих за температури 60, 80 і 90 °С, тож можна зробити висновки, що температура 60 °С сприяє кристалізації метиленового фрагмента уретанового ланцюжка в складі ЕЦ. І навпаки, за температури 90 °С структура сполуки на основі ЕЦ найбільш розпушена в ряду отриманих продуктів. Водночас видно, що уретанові

фрагменти не сприяють формуванню кристалізаційних процесів макроланцюгів ЕЦ.

При хімічній модифікації АБЦ (рис. 4в, з) уретановий фрагмент не змінює його частково кристалічного складу; температура синтезу впливає на величину  $C_p$  зразків і визначає температуру фазового переходу кристал – рідина АБЦ. Також слід зазначити, що відсутня пряма кореляція між температурою синтезу та зростанням щільності пакування макроланцюгів АБЦ для обох обраних діізоціанатів, незважаючи на їхні істотні структурні та термодинамічні відмінності.

Бажано дослідити як впливають умови синтезу та структура уретанового фрагмента на термомеханічні характеристики УПЦ, які визначають їх поведінку за умов одночасної дії температури та навантаження стискування. Криві термомеханічного аналізу продуктів на основі ЕЦ (рис. 5а) та на основі АБЦ (рис. 5б) дають змогу зробити певні висновки щодо важливості хімічної модифікації похідних целюлози. З рис. 5а видно, що міжмолекулярне зшивання ЕЦ ароматичним ТДІ зменшує температурне розширення зразків і прогнозовано підвищує температуру в'язкої течії УПЦ; навпаки, міжмолекулярні ланцюжки ГМДІ пластифікують перехід до в'язкої течії. Загалом хімічна модифікація ЕЦ діізоціанатами дає змогу розширити область в'язкої течії УПЦ на 100 °С порівняно з вихідним зразком ЕЦ. Рис. 5б показує, що модифікація АБЦ целюлози діізоціанатами не тільки змінює температуру переходу до в'язкої течії, а й надає продукту синтезу властивостей, характерних для карболанцюгових високомолекулярних сполук, перехід яких у стадію в'язкої течії супроводжується появою плато високоеластичності. Зміною температури синтезу полімерів і будови діізоціанату, як видно з рисунка, впливають не лише на температурну область

Таблиця 2. Теплофізичні характеристики переходів на термограмах зразків

Зразок		$T_{\text{поч}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$\Delta H^*, \text{кДж/кг}$	$\Delta H/\tau, \text{кДж/(кг}\cdot\text{с)}$	$\Delta L, \text{нм}$	$T_{\text{тек}}, ^\circ\text{C}$
АБЦ		145	165	555,6	12,4	0,022	3,8	159
АБЦ+ ТД	60 $^\circ\text{C}$	140,0	157,5	486,1	8,9	0,018	3,2	168
	80 $^\circ\text{C}$	117,0	152,5	986,1	8,1	0,008	3,3	187
	90 $^\circ\text{C}$	132,5	155,0	625,0	5,5	0,009	3,7	174
АБЦ+ ГМД	60 $^\circ\text{C}$	135,0	157,5	625,0	15,0	0,024	3,3	189
	80 $^\circ\text{C}$	125,0	147,5	625,0	11,5	0,018	3,7	168
	90 $^\circ\text{C}$	120,0	163,5	1208,0	22,1	0,018	4,2	165

\* – тепловий ефект  $\Delta H$  наведено з розрахунку на 100 % АБЦ.

плато високоеластичності, а й на його довжину і кристалічну складову УПЦ. Про останнє свідчить те, що зразок, синтезований за участі ТДІ за температури 90  $^\circ\text{C}$ , поводить як кристалічний полімер, подібний до поліолефінів.

У табл. 2 наведено деякі характеристики структури ( $\Delta L$  – поздовжні розміри кристалітів), теплофізичних і термомеханічних властивостей УПЦ. З табл. 2 видно, що фазовий перехід «кристал–рідина» в АБЦ знаходиться в діапазоні температур 145–165  $^\circ\text{C}$ , а зміною температури синтезу та будови діізоціанату можна контролювано діяти як на температурну область фазового переходу, так і на його тривалість ( $\tau, \text{с}$ ). Аналіз теплофізичних характеристик, а саме початок фазового переходу ( $T_{\text{поч}}$ ); його максимум ( $T_{\text{макс}}$ ); тепловий ефект фазового переходу «кристал–рідина» ( $\Delta H_{\text{пл}}$ ) зразків УПЦ, наведених у табл. 2, дає змогу зробити висновки, які узгоджуються зі зробленими вище, що структура уретанових фрагментів визначає щільність пакування макроланцюгів матричного полімеру. Величина  $\Delta H_{\text{пл}}/\tau$ , яка характеризує швидкість поглинання тепла за час перебігу фазового переходу, залежить від якості кристалічної фази і її відокремленості від аморфної складової. Велика різниця цієї величини в УПЦ і у вихідній АБЦ свідчить про існування сильних міжмолекулярних взаємодій між уретановими фрагментами та полярними групами похідної целюлози.

## Література

1. Bullions T.A., Hoffman D., Gillespie R.A., Price-O'Brien J., Loos A.C. // Composites Sci. and Technology. – 2006. – **66**, № 1. – Р. 102–114.
2. Bruce D.M., Hobson R.N., Farrent J.W., Hepworth D.G. // Composites. Part A: Applied Sci. and Manufacturing. – 2005. – **36**, № 11. – Р. 1486–1493.
3. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є. // Доп. НАН України. – 2000. – № 11. – С. 189–192.
4. Виленский В.А., Гончаренко Л.А., Глиевая Г.Е. // Пласт. массы. – 2001. – № 8. – С. 30–35.
5. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Глієва Г.Є. // Доп. НАН України. – 2001. – № 8. – С. 123–126.
6. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є., Гончаренко Л.А. // Композиц. полімер. матеріали. – 2003. – **25**, № 2. – С. 134–137.
7. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є. // Укр. хім. журн. – 2004. – **70**, № 2. – С. 119–124.
8. Виленский В.А., Глиевая Г.Е., Овсянкина В.А. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 3. – С. 126–130.
9. Пат. 75551. Україна. МКВ<sup>7</sup> C08B 15/00. / В.О. Віленський, Ю.Ю. Керча, Г.Є. Глієва, В.О. Овсянкина. – 17.04.06. – Бюл. № 4.
10. Глієва Г.Є., Віленський В.О., Гончаренко Л.А. // Полімер. журн. – 2007. – **29**, № 3. – С. 195–201.
11. Нестеров А.Е. Справочник физико-химии полимеров. – Киев: Наук. думка, 1984.
12. Белами Л. Инфракрасная спектроскопия сложных молекул. – М.: Мир. 1964. – 462 с.

13. Семенович Г.Н., Храмова Т.С. ИК- и ЯМР-спектроскопия полимеров. Справочник по физической химии полимеров. – Киев: Наук.думка, 1982. – Т3. – 275 с.
14. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
15. Методы исследования полимеров. /Под редакцией А.Н. Праведникова.-М.: Изд. иностр. л-ры, 1961. – 334 с.
16. Роговин З.А. Химия целлюлозы. – М.: Химия, 1972. –520 с.
17. Ватулев В.Н., Лантуй С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 188с.

Надійшла до редакції 19 грудня 2007 р.

## **Исследования влияния условий синтеза и структуры диизоцианата на химическую модификацию производных целлюлозы**

**В.О. Виленский, Г.Е. Глиевая, Г.Я. Менжерес**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Исследовано влияние строения диизоцианата и температуры синтеза на структуру, теплофизические и термомеханические свойства уретансодержащих этилцеллюлозы (ЭЦ) и ацетобутирата целлюлозы (АБЦ). Методом ИК-спектроскопии исследовано реакции полиприсоединения между диизоцианатами и производными целлюлозы. Установлена связь структурных данных теплофизических характеристик и термомеханических свойств полученных полимеров.*

## **Studies of influence synthesis conditions and structure of diisocyanate upon chemical modification of cellulose derivatives**

**V. Vilensky, G. Glieva, G. Menzheres**

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

*Influence of diisocyanate building and temperature of syntheses upon structure, thermophysical and thermomechanical properties of derivatives cellulose containing of urethane fragments have been studied. By FTIR methods have been studied the reactions of polyaddition between diisocyanates and derivatives of cellulose, between structure data, thermophysical characteristics and thermomechanical properties was established correlation.*