УДК 541.64

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И АКРИЛАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА

Тлупова З.А., Жанситов А.А., Эльчепарова С.А., Хаширова С.Ю.

ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, e-mail:azamat-z@mail.ru

Взаимодействием микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и диальдегидцеллюлозы (ДАЦ) с акрилатгуанидином (АГ) и метакрилатгуанидином (МАГ), имеющими цвиттер-ионную делокализованную структуру, получены образцы новых модифицированных целлюлозных материалов, в которых имеются ковалентные, ионные или координационные связи целлюлозы с солями четвертичных аммониевых оснований. Изделия на их основе можно использовать для изготовления одежды, упаковки, перевязочных материалов медицинского назначения, а также фильтрующих мембран для стерилизации воздуха и обеззараживания речной воды, обладающих одновременно пролонгированными биоцидными и легко регенерируемыми адсорбционными свойствами, поскольку в состав гуанидинсодержащих мономеров и полимеров входят ионогенные группы. Результаты рентгенографических и спектроскопических исследований свидетельствуют о существовании структурных различий образцов целлюлозы и ее модифицированных форм. Кривые рассеяния рентгеновских лучей исследованных образцов отличаются друг от друга положением, количеством рефлексов, относительной интенсивностью, что указывает на значительные структурные изменения МКЦ и ДАЦ после модификации гуанидинсодержащими соединениями.

Ключевые слова: ИК-спектры, рентгено-дифрактометрия, модификация, нанокомпозиты, целлюлоза

NEW COMPOSITE MATERIALS BASED ON MICROCRYSTALLINE CELLULOSE AND ACRYLATE GUANIDINE DERIVATIVES

Tlupova Z.A., Zhansitov A.A., Elcheparova S.A., Hashirova S.Y.

Kabardino-Balkarian State University. a. Kh.M. Berbekov, Nalchik, e-mail:azamat-z@mail.ru

The interaction of microcrystalline cellulose and dialdehyde cellulose with acrylate and methacrylate-guanidine having a zwitter-ionic delocalized structure, obtained new samples of the modified cellulosic materials, which are covalent, ionic or coordination bonds of cellulose with salts of quaternary ammonium bases. Products based on them can be used for the manufacture of garments, packaging, medical dressings, as well as filter membranes for air sterilization and disinfection of river water, with both prolonged biocidal and easily reclaim adsorption properties because of the of the guanidine-containing monomers and polymers are ionic groups. The results of X-ray diffraction and spectroscopic studies indicate the existence of structural differences of samples of cellulose and its modified forms. X-ray scattering curves of the samples differ in status, number of reflections, the relative intensity, indicating that significant structural changes of microcrystalline cellulose and dialdehyde cellulose after modification of guanidine-containing compounds.

Keywords: infrared spectra, x-ray diffractometry, modification, nanocomposites, cellulose

Среди структурных модификаций целлюлозы все большее значение приобретает микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). МКЦ обладает структурой и свойствами, отличающими ее от традиционных волокнистых или порошковых целлюлоз [6] и позволяющими ее дальнейшую химическую модификацию с целью получения биологически активных производных. Перспективными химическими структурами для получения целлюлозных материалов с биоцидными свойствами являются производные гуанидина различного строения. Присутствие в исходных ионогенных гуанидинсодержащих мономерах и полисахаридной матрице функциональных групп, способных к различного рода модификациям и взаимной иммобилизации, значительно увеличивает возможности макромолекулярного и композитного дизайна.

В то же время новые производные целлюлозы, обладающие такими ценными свойствами, как биологическая активность, термоустойчивость, ионообменность и другие, синтезируют через диальдегидцеллюлозу (ДАЦ) [2], электрофильные группы которой могут вступать во взаимодействие с широким классом нуклеофильных соединений.

В данной работе исследовано взаимодействие микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и ее окисленной формы (ДАЦ) с акрилатом и метакрилатом гуанидина методами рентгенодифрактометрии и ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Характеристика объектов исследования:

1) МКЦ – целлюлоза хлопковая микрокристаллическая марки «хч», содержание карбонильных групп ≈ 0,65 %, степень полимеризации (СП, n ≈ 150);

2) ДАЦ – диальдегидцеллюлоза хлопковая (МКЦ окисленная периодатом натрия) [5];

3) АГ и МАГ, полученные по методике приведенной в работе [4];

4) инициатор радикальной полимеризации ПСА – персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ марки «ч.д.а.» (пере-

кристаллизован из бидистиллированной воды, высушен в вакууме до постоянной массы).

Все использованные реактивы по своим характеристикам соответствовали литературным данным. Количество СНО-групп в МКЦ и ДАЦ определяли по методу Соболкса [3] и титриметрически по методике [1]. ИК-спектры образцов сняты на ИК-спектрофотометре SPECORD M82 в области от 4000 до 400 см$^{-1}$. Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с KBr или суспензии в вазелиновом масле.

Рентгенодифракционные данные получены при комнатной температуре на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6 (36 кВ, 20 мА, λCuK_{α}, графитовый монохроматор на вторичном пучке, съемка по Бреггу–Брентано в интервале углов 2θ от 5 до 75°, шаг 0,05°, скорость сканирования 1 град./мин).

Методика получения композиционных материалов

Композиционные материалы получали обработкой МКЦ или ДАЦ мономерными водорастворимыми производными гуанидина – АГ или МАГ, имеющими цвиттер-ионную делокализованную структуру с последующей их полимеризацией.

К водной суспензии МКЦ или ДАЦ с содержанием альдегидных групп до 33% (максимальная содержание альдегидных групп в элементарном звене 36%) при перемешивании добавляют водный раствор АГ или МАГ и ПСА, нагревают смесь до 60ºС и проводят полимеризацию в течение 5–20 часов. Соотношение ДАЦ:H_2O = 1:30 масс, концентрация (АГ) МАГ в воде – 1,0–3,5%, соотношение АГ (МАГ):ПСА = 1:0,001 мас. Полученный продукт отделяют от маточного раствора и сушат.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты рентгенографических и спектроскопических исследований свидетельствуют о существовании структурных различий образцов целлюлозы и ее модифицированных форм. Кривые рассеяния рентгеновских лучей исследованных образцов отличаются друг от друга положением, количеством рефлексов, относительной интенсивностью, что указывает на значительные структурные изменения МКЦ и ДАЦ после модификации гуанидинсодержащими соединениями.

На рис. 1 приведены спектры исходной МКЦ и окисленной 0,1 н раствором $NaIO_4$. Как видно из рисунка, ДАЦ представляет собой полностью аморфизованный продукт, плотность полученных образцов также соответствует плотности аморфной целлюлозы.

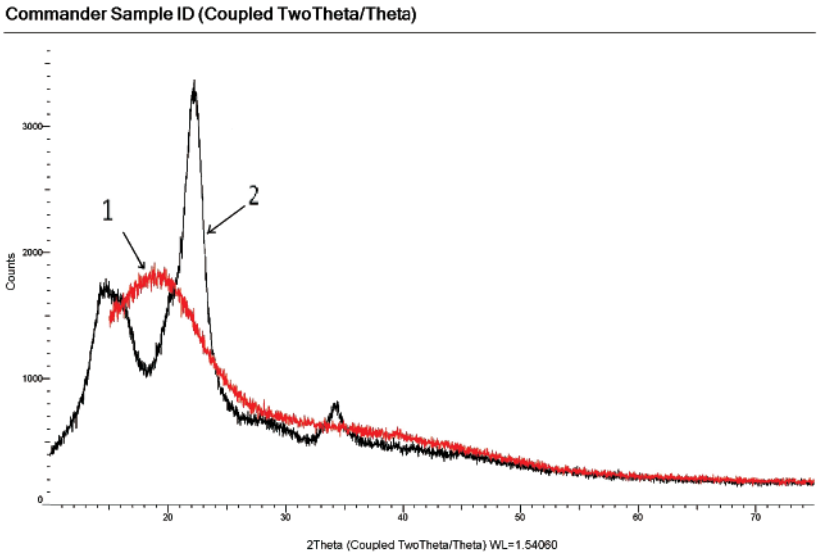


Рис. 1. Дифрактограммы ДАЦ (1) и МКЦ (2)

Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей образцом целлюлозы, модифицированной АГ и МАГ (рис. 2), ниже, чем образцом исходной МКЦ, что указывает на снижение степени кристалличности.

Радикальная сополимеризация ДАЦ с АГ и МАГ также сопровождается уменьшением степени кристалличности (рис. 3) и значительно снижается устойчивость гликозидных связей ДАЦ по сравнению с МКЦ. Причем в случае акрилата гуанидина это приводит к тому, что часть ковалентно-связанного АГ/полиакрилатгуанидин (ПАГ) может переходить в раствор вследствие гидролитической деструкции носителя как в виде растворимых, так и нерастворимых высокомолекулярных коллоидных конгломератов. Например, чем выше степень окисления ДАЦ и чем более щелочное значение pH среды, тем легче и быстрее идет процесс гидролитической деструкции.

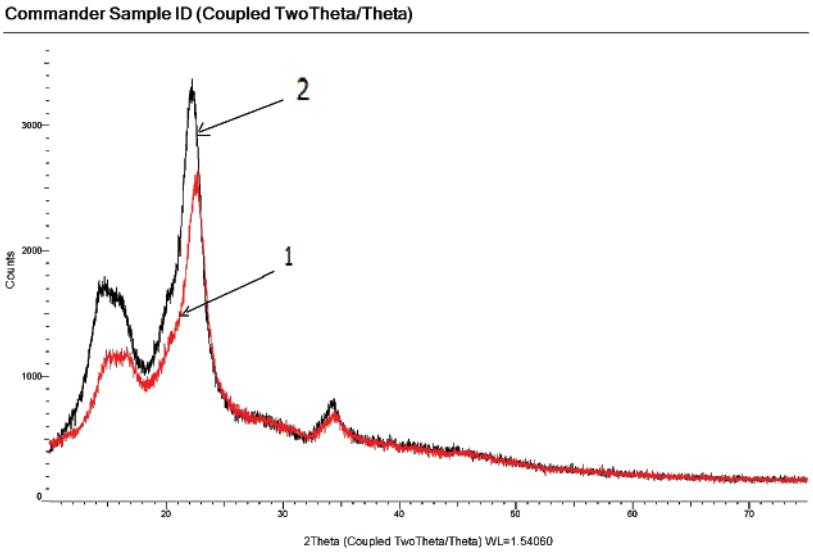


Рис. 2. Дифрактограммы МКЦ, модифицированной МАГ (1) и МКЦ (2)

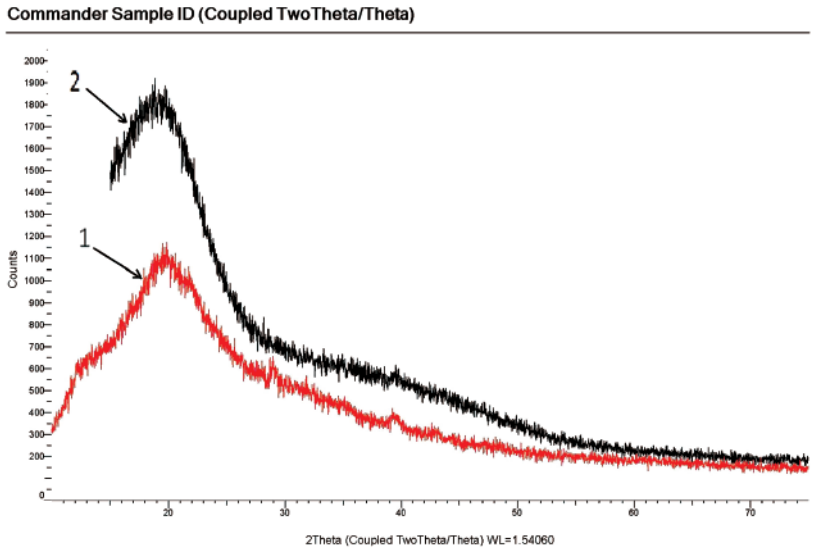


Рис. 3. Дифрактограммы ДАЦ, модифицированной МАГ (1) и ДАЦ (2)

Простая обработка МКЦ и ДАЦ водным раствором ПАГ или полиметакрилатгуанидином (ПМАГ), наоборот, приводит к увеличению степени кристалличности образцов. Видимо, выдерживание в растворе полимера приводит к частичной рекристаллизации целлюлозы.

Спектральным тестом наличия или отсутствия двойной связи в исследованных образцах является полоса поглощения в области 860–850 см$^{-1}$, характерная для неплоских деформационных колебаний в узле $CH_2 = C <$, которая позволила наблюдать не только за процессами получения ПАГ и ПМАГ и иммобилизации АГ и МАГ на МКЦ/ДАЦ, но и за исчезновением двойных связей при полимеризации гуанидинсодержащих мономеров *in situ* в внутри- и межфибриллярных порах целлюлозных материалов. Появление новых или исчезновение имеющихся полос в ИК-спектрах указывает на процесс взаимной модификации МКЦ/ДАЦ и мономерных и полимерных производных гуанидина, а уширение полос и сдвиг частот спектра, которые отражают локальное окружение функциональных групп, свидетельствует о взаимной иммобилизации исходных компонентов (рис. 4).

При полимеризации МАГ в ДАЦ *in situ* (рис. 4, кривая Cell-7) на спектрах меняется соотношение интенсивности полос как целлюлозы (область 1000–1100 см$^{-1}$), так и МАГ, кроме того, исчезает полоса в области 860 см$^{-1}$, свидетельствующая о нали-

чии двойной связи. Наблюдается расщепление полосы C = O связей ПМАГ в области 1250 см$^{-1}$, что явно указывает на сильное взаимное влияние ДАЦ и МАГ/ПМГ и свидетельствует об образовании биматричных систем. Увеличение интенсивности пика 1660 см$^{-1}$ в спектре ДАЦ–МАГ указывает на образование альдиминовой связи, дающей сигнал в этой области. Увеличение ширины характеристических полос поглощения в ДАЦ–МАГ в области 1450–1680 см$^{-1}$, вероятно, связано с образованием относительно прочных связей МАГ с активными центрами ДАЦ.

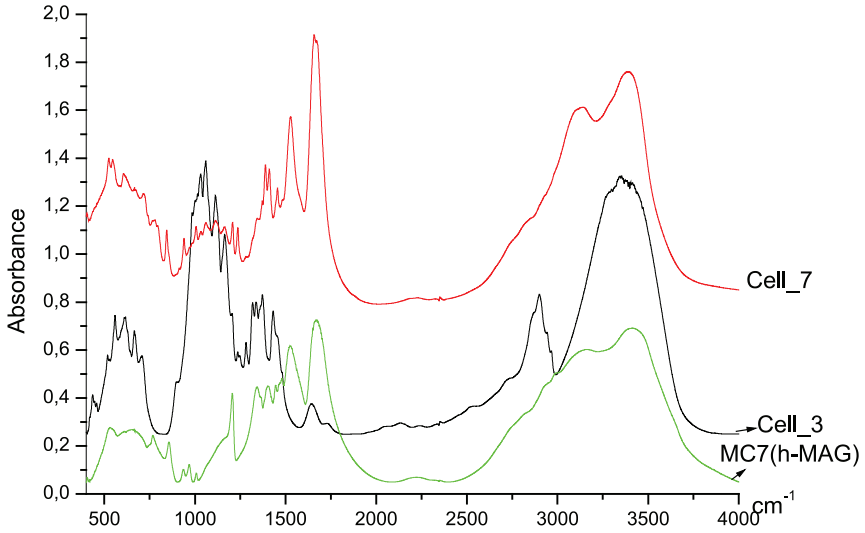
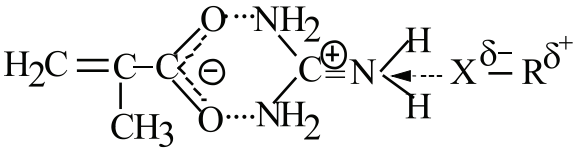


Рис. 4. Сравнение спектров ПМАГ (MC7), ДАЦ (Cell-3), ДАЦ/МАГ in situ (Cell-7)

При полимеризации АГ в ДАЦ *in situ* в ИК-спектрах появляется пик в области 1523 см$^{-1}$ характерный для ионизованного координационно-связанного карбоксила АГ, а пик в области 1100–1160 см$^{-1}$, присутствующий в ДАЦ исчезает. Очевидно, что концевые CHO-группы ДАЦ и АГ прореагировали между собой. Образование водородных связей между группами –OH ДАЦ и C = O группами АГ сопровождается изменением относительной интенсивности полос 3500–3000 см$^{-1}$.

Видимо, в рассматриваемом случае катион гуанидиния взаимодействует с нуклеофильной составляющей $-X^{\delta-}$, в качестве которой может выступить атом кислорода альдегидной (–CHO) или гидроксильной (–ÖH) групп ДАЦ.



Для механической смеси ДАЦ-ПАГ и ДАЦ – ПМАГ на ИК-спектрах наблюдаются слабо выраженные полосы поглощения, характерные для ПАГ и ПМАГ, т.е. можно предположить, что ПАГ и ПМАГ незначительно встраивается в цепь ДАЦ. Результаты элементного анализа на азот подтвердили, что при механической обработке ДАЦ водными растворами полимеров в широком интервале концентраций степень прививки ПАГ не превышает 5%, а ПМАГ 3%.

Выбор ДАЦ и полимерных гуанидинсодержащих цвиттер-ионных делокализованных резонансных структур для получения новых модифицированных моно- и биматричных композиционных материалов, в которых имеются ковалентные, ионные или координационные связи целлюлозы с солями четвертичных аммониевых оснований, открывает перспективу создания наноструктур и нанокомпозитов с трансформерной полимерной матрицей, представляющих существенный научный и практический интерес. Изделия на их основе можно использовать для изготовления одежды, упаковки, перевязочных материалов медицинского назначения, а также фильтрующих мембран для стерилизации воздуха и обеззараживания речной воды, обладающих одновременно пролонгированными биоцидными и легко регенирируемыми адсорбционными свойствами, поскольку в состав гуанидинсодержащих мономеров и полимеров входят ионогенные группы.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ в рамках выполнения госконтракта № 16.552.11.7074.

Список литературы

1. Кузнецов Н.К., Захарова И.М. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров» // Ивановский государственный химико-технологический университет. 2007. – 96 с.

2. Николаев А.Г., Мельников В.В. Синтез, строение и свойства продуктов взаимодействия диальдегидцеллюлозы с азотистыми гетероциклическими аминами // Ленингр. ин-т текстил. и легк. пром-сти. – Л., 1988. – 14 с.

3. Оболенская А.Д., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

4. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. // Нефтехимия. – 2004. – №1. – С. 47.

5. Сюткин В.Н., Николаев А.Г., Сажин С.А., Попов В.М., Заморянский А.А. // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 91.

6. Ardizzone S., Dioguardi S., Mussini T. Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability // Cellulose. – 1999. – Vol. 6. – P. 57–69.

References

1. Kuznetsov N.K., Zakharova I.M. Laboratory workshop on the course «Physical Chemistry of Polymers». Ivanovo State University of Chemical Technology. 2007. 96 p.

2. Nikolaev A.G., Melnikov V.V. Synthesis, structure and properties of the reaction products of dialdehyde cellulose with nitrogen heterocyclic amines. Leningrad. Inst text. and easily. prom-sti. L., 1988. 14 p.

3. Obolenskaya A.D., Yelnitskiy Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. M.: Ecology, 1991. 320 p.

4. Sivov N.A, Martynenko A.I., Kabanova E.Yu., Popova N.I., Khashirova S. Yu., Esmurziyev A.M. Petrochemicals. 2004. no. 1. pp. 47.

5. Syutkin V.N, Nikolaev A.G., Sazhin S.A., Popov V.M., Zamoryansky A.A. Chemistry of plant raw materials. 1999. no. 2. pp. 91

6. Ardizzone S., Dioguardi S., Mussini T. Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability. Cellulose. 1999. Vol. 6. pp. 57–69.

Рецензенты:

Борукаев Т.А., д.х.н., профессор, зав. лабораторией ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик;

Лигидов М.Х., д.х.н., профессор, декан химического факультета ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 26.10.2012.