

Поступило в редакцию: ноябрь 2012

УДК 546.16

Особенности поверхностной полифторалкил-модификации натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы

А.И.Рахимов, О.В.Вострикова, Э.В.Петросян

**Волгоградский государственный технический университет, 400131 г. Волгоград, пр. Ленина, 28*

e-mail: organic@vstu.ru

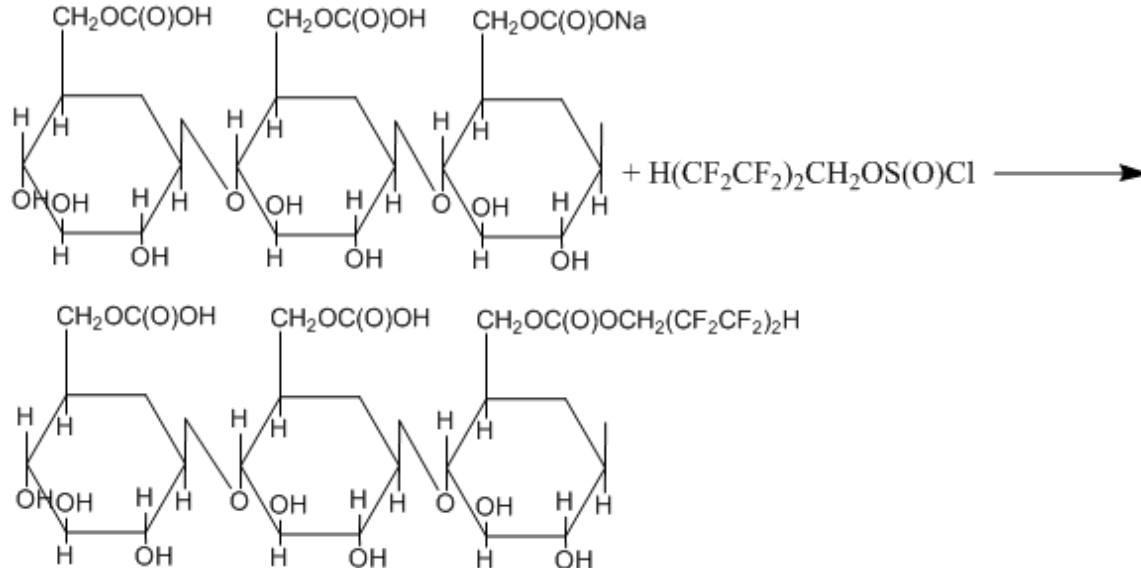
Аннотация. Показано, что поверхностная полифторалкил модификация натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы октафторпентилхлорсульфитом приводит к образованию сложных и простых октафторпентиловых эфиров с общим содержанием фтора 6,67% и позволяет существенно уменьшить "шероховатость" на поверхности частиц до 1,4 мкм.

Ключевые слова: Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, октафторпентилхлорсульфит, сложные и простые эфиры, "шероховатость" поверхности.

Гетерофазное полифторалкилирование поверхности, содержащей гидроксильные и карбоксильные группы было изучено на примере модификации детонационных наноалмазов [1]. Процесс модификации был проведен многоступенчатым методом, включающим обработку поверхности тионилхлоридом, затем образующиеся хлорангидридные группы и атомы хлора вовлекали в реакцию с натралкоголятом перфторбутилметанола

Нами проведена модификация карбоксильных и гидроксильных групп на поверхности частиц размером 50-100 мкм натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы реакцией их с октафторпентилхлорсульфитом по описанным нами методам [2-8].

Изучение структуры модифицированной карбоксиметилцеллюлозы методом Фурье спектроскопии показало, что полифторалкилхлорсульфит реагирует с Na-карбоксилатными и НО-группами с образованием полифторалкиловых простых и сложных эфиров с общим содержанием фтора 6,67%, по схеме:



Октафторпентиловые сложноэфирные группы идентифицируются в ИК-спектре (рис. 1, таблица 1) полосой поглощения карбоксильной группы, (она наблюдается при частоте 1720 см⁻¹), что соответствует валентным колебаниям в сложноэфирном заместителе, а полоса 1213 см⁻¹ высокой интенсивности указывает на наличие полифторалкильной группы. Валентные колебания 1139 см⁻¹ с высокой вероятностью проявляются для >C-O-CH₂(CF₂)₄ группы. Указанные валентные колебания в ИК-спектре исходной карбоксиметилцеллюлозы отсутствуют.

Таблица 1. Полосы поглощения в ИК-спектре исходной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и октафторпентиловых эфиров карбоксиметилцеллюлозы.

#	Группы	Полосы поглощения в соединениях, см ⁻¹	
		Na-KMЦ	F-KMЦ
1	НО, СООН	1284,1310,1381,1421, 3500-3600	1390, 1412, 3400-3600
2	-COONa	1594	1601
3	Цикло- CH ₂ -O-CH ₂ -	1064	1064
4	-C(O)O-CH ₂ (CF ₂) ₄ H	-	1720
5	-C-O-CH ₂ (CF ₂) ₄ H	-	1139
6	-(CF ₂) ₄ -	-	1213

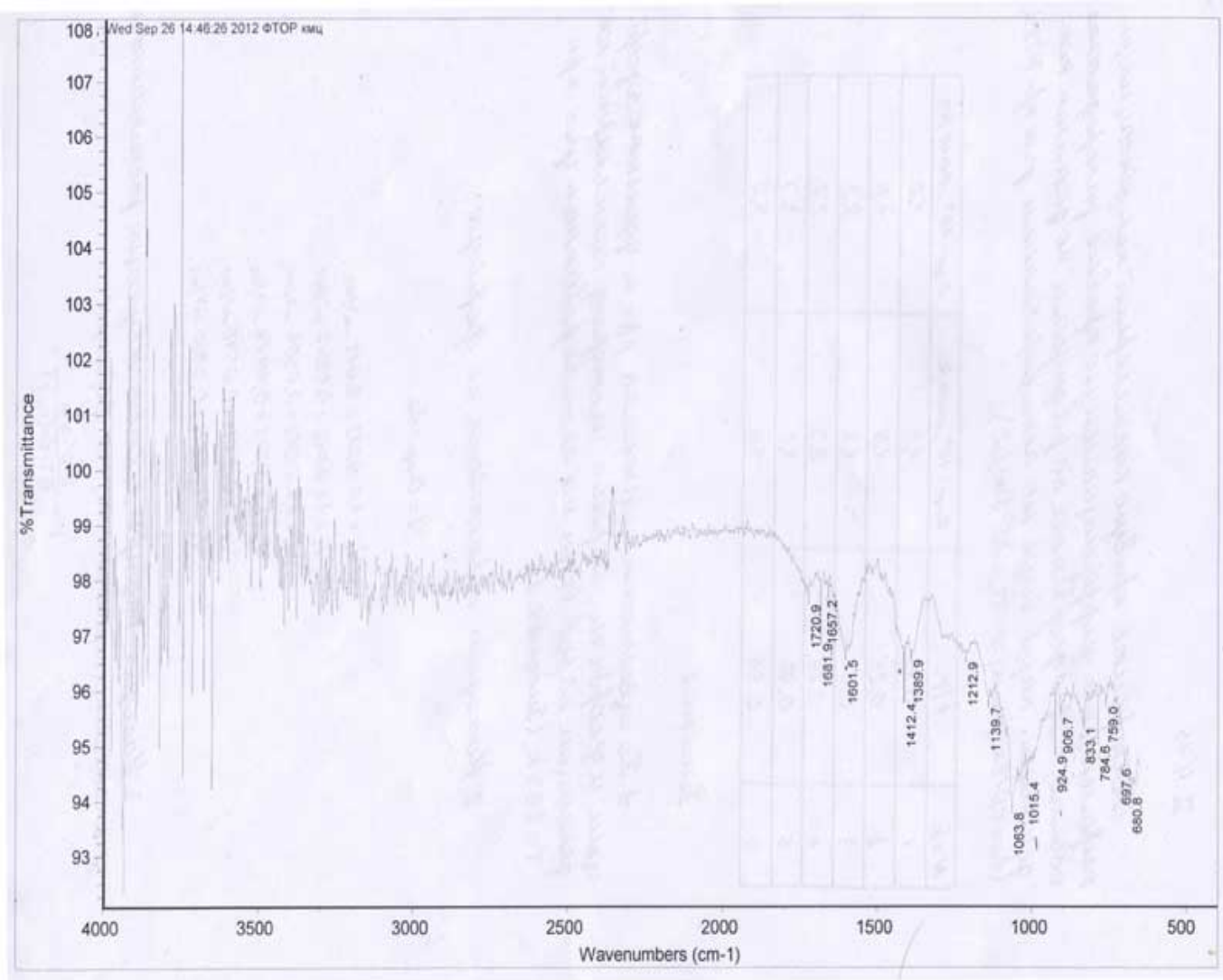


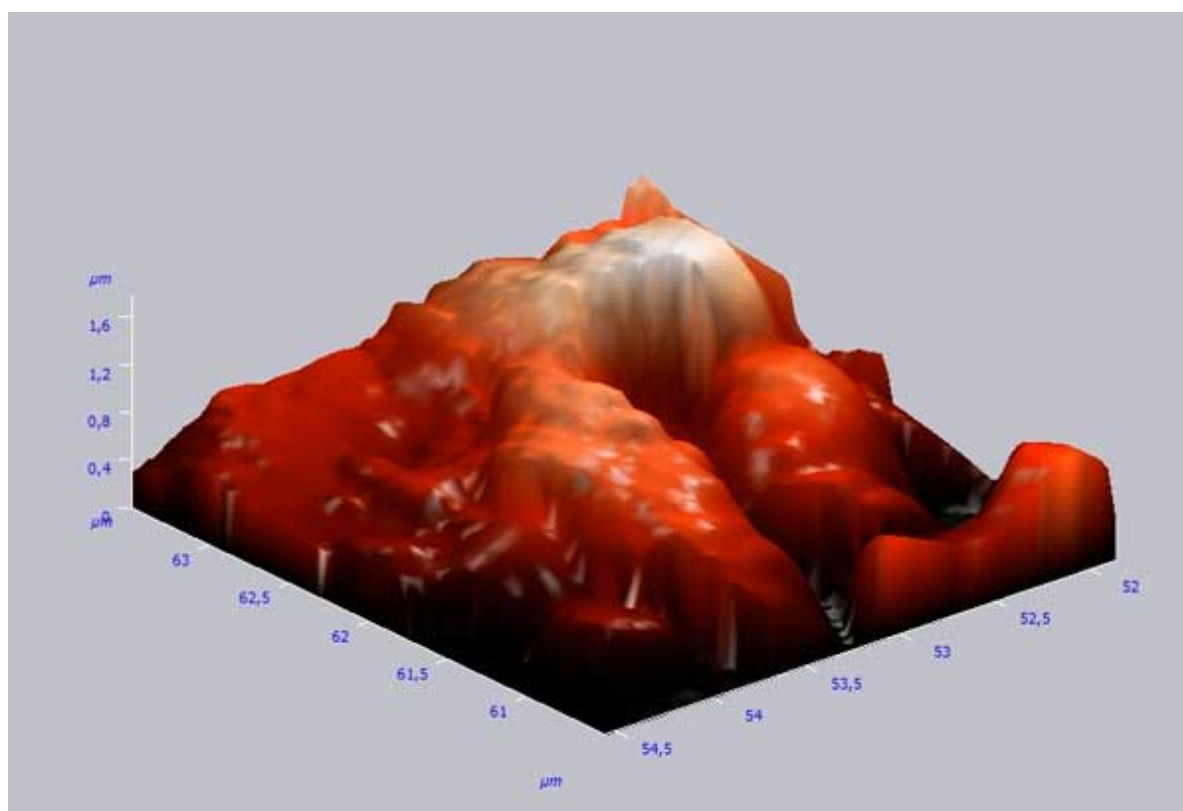
Рисунок 1. Фурье спектр модифицированной карбоксиметилцеллюлозы

Поверхность модифицированной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы изучена методом атомно-силовой микроскопии с помощью зондового атомно-силового сканирующего микроскопа Solver Pro и сравнена с поверхностью исходной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (рис. 2). Наиболее важным выводом из полученных результатов является то, что «шероховатость» поверхности модифицированной карбоксиметилцеллюлозы снижается до 1,4 мкм (в исходной карбоксиметилцеллюлозе это значение превышает 3 мкм), что объясняется влиянием введения полифторалкильной цепочки $(CF_2)_4$ находящейся в составе сложноэфирной группы и группы с простой эфирной связью. Указанные группы обладают гидрофобными свойствами, уменьшают вероятность ассоциативных внутри и межмолекулярных взаимодействий, что приводит к снижению «шероховатости» поверхности.



Рисунок 2. График величины шероховатостей на поверхности модифицированной карбоксиметилцеллюлозы

На рисунке 2 представлено изменение «шероховатости» поверхности на участке длиной 5 мкм. Это изменение достигает максимального значения около 1,4 мкм. Данное наблюдение подтверждается трехмерным изображением (рис. 3)



Таким образом, полифторалкилирование натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы октафторпентилхлорсульфитом позволяет снизить шероховатость поверхности и придать ей гидрофобные свойства.

Библиографический список

1. Возняковский А.П., Поверхостная модификация детонационных наноалмазов перфторбутильным радикалом // Журнал прикладной химии / А.П. Возняковский, А. В. Калинин, М.В.Мокеев, Л.В. Агibalова, Е.Н. Власова. - 2012. - Т. 85. , вып. 7. - С. 967.
2. Рахимов, А.И. Новый метод синтеза полифторированных простых эфиров // Журнал органической химии / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, О. В. Вострикова. - 2004. - Т. 74. , вып. 4. - С. 1121.
3. Рахимов, А. И. Реакция полифторалкилхлорсульфитов с бензиловыми спиртами // Журнал общей химии / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко. - 2007. - Т. 77, вып. 10. - С. 1750-1751.
4. Рахимов, А.И. Новый метод синтеза полифторалкилциклогексильных эфиров // Журнал общей химии / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко. - 2008. - Т. 78, вып. 2. - С.338.
5. Рахимов, А.И. Особенности катализа реакции полифторалкил-хлорсульфитов с предельными одноатомными спиртами // Журнал общей химии / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, Р. В. Фисечко. - 2008. - Т. 78, вып. 11. - С. 1842-1848.
6. Пат. 2346926 Российская Федерация, МПК С 07 С43/192, С 07 С43/12, С 07 С43/225, С 07С 43/174. Способ получения простых полифторалкиловых эфиров / А.И. Рахимов, А.В. Налесная, Р.В. Фисечко; ГОУ ВПО ВолгГТУ. - 2009.
7. Рахимов, А.И. Синтез полифторалкилхлорсульфитов и новые реакции с их участием // Журнал общей химии - 2010. - Т. 80, вып. 8. - С. 1622-1641.
8. Рахимов, А.И. Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов / А.И. Рахимов, А.В. Мирошниченко, Зыонг Фыонг Тхао До // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 7: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - # 2. - С. 47-49.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии А.И. Рахимовым