

Поступило в редакцию: май 2014

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ОКТАФТОРПЕНТИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

А.И.Рахимов¹, Н.А.Рахимова², Э.В. Петросян²

¹Институт химических проблем экологии АЕН РФ (ИХПЭ), 400066, Волгоград, а/я 127. Тел. (8442) 24-49-53, 24-81-11

²Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, пр. Ленина, 28
e-mail: organic@vstu.ru

Аннотация: Показано, что модификация карбоксиметилцеллюлозы октафторпентильным фрагментом приводит к получению полимера, который характеризуется повышенными гидрофобными свойствами при сохранении высокой растворимости в воде.

Ключевые слова: Карбоксиметилцеллюлоза, октафторпентилхлорсульфит, гидрофобность.

Введение

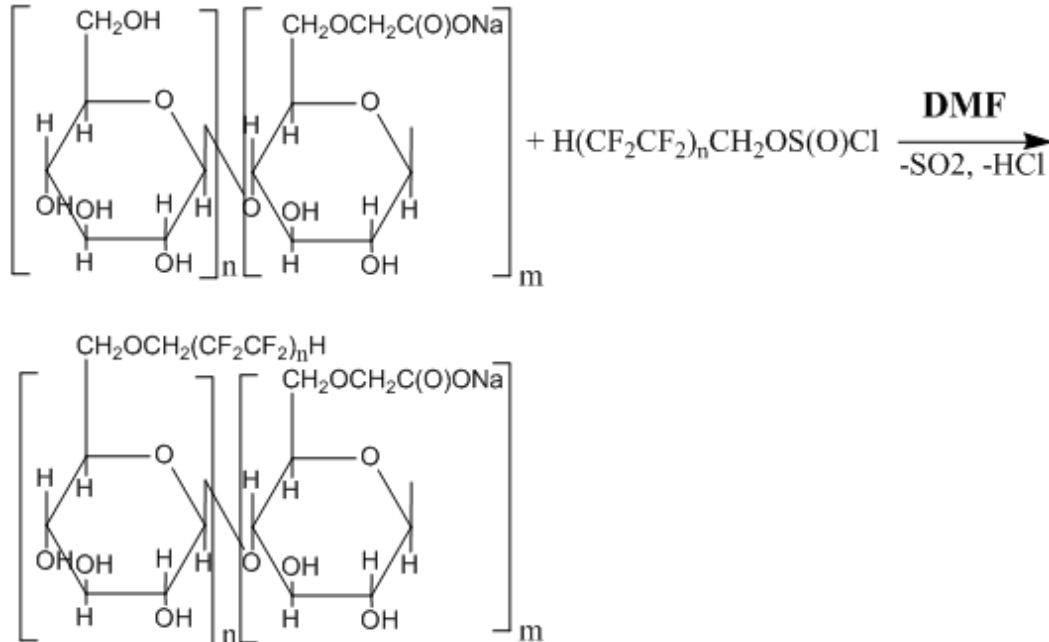
Одним из направлений применения полифторированных спиртов (отходов теломеризации тетрафторэтилена и метанола[1]) является процесс полифторалкилирования полисахаридов, и в частности карбоксиметилцеллюлозы, активно используемой в различных отраслях промышленности.

Модификация октафторпентильным фрагментом карбоксиметилцеллюлозы [2-8] позволяет существенно изменить физико-химические свойства полимера, придав ему уникальные свойства, которые могут быть полезны в буровых растворах при работах в условиях особой сложности.

Целью данной работы является изучение влияния октафторпентильного фрагмента на структуру поверхность карбоксиметилцеллюлозы.

Экспериментальная часть

Введение октафторпентильной группы в макромолекулу карбоксиметилцеллюлозы осуществлялось путем направленной модификации гидроксильных группам октафторпентилхлорсульфитами. Модификация осуществлялась по поверхности полимера в среде хлороформа, а в качестве катализатора был использован диметилформамид.



Морфология

Структура поверхности полимеров изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Versa 3D DualBeam.

Углы смачивания

Краевые углы смачивания измерялись на приборе OCA 15 (DataPhysics Instruments GmbH, Германия)

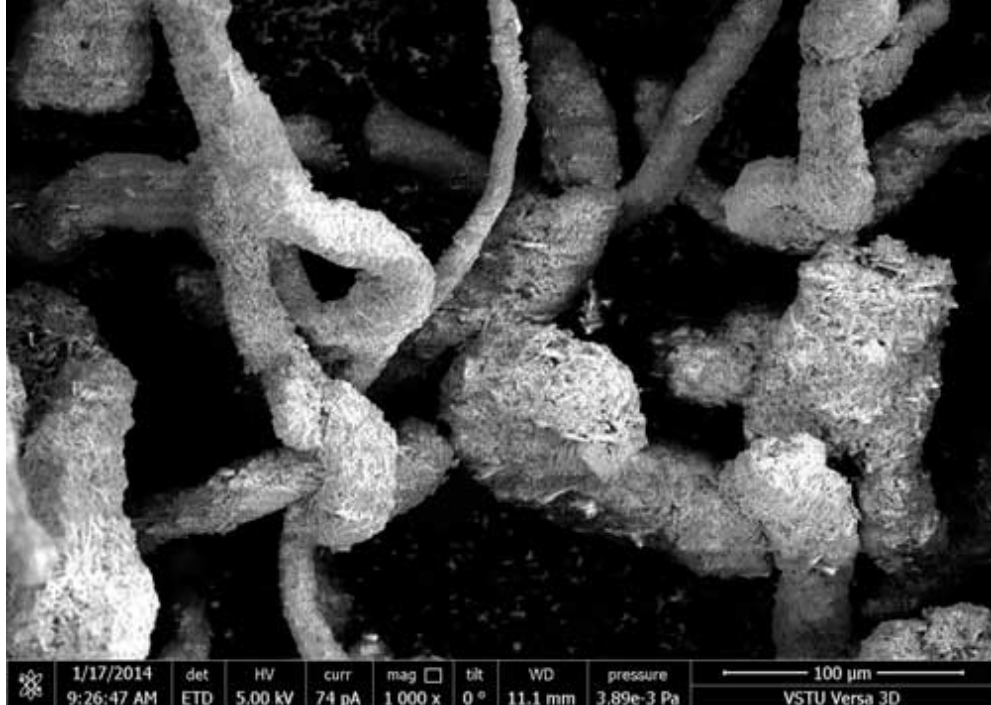
ИК спектральный анализ

Порошкообразные образцы карбоксиметилцеллюлозы и полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы (содержание F = 6,67%) исследовали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet-6700» (Thermo Electron, США).

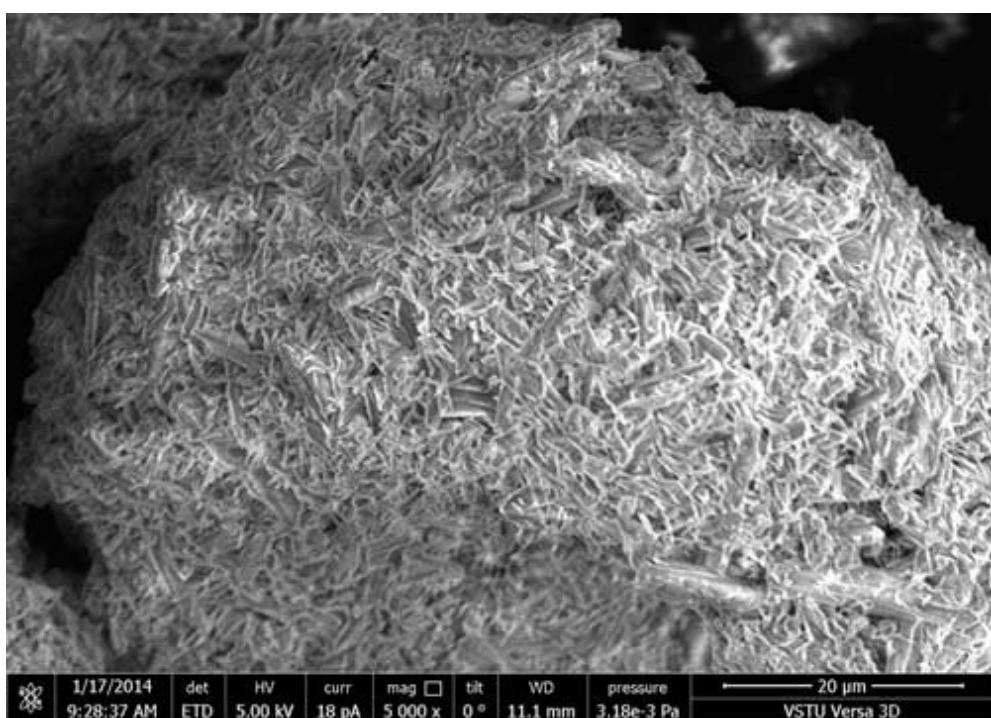
Результаты и обсуждение

На рисунках 1 (а), (б) и (в) представлены микрофотографии исходной карбоксиметилцеллюлозы при разном увеличении. Из рисунка 1 видно, что полимер состоит из схожих по структуре волокон.

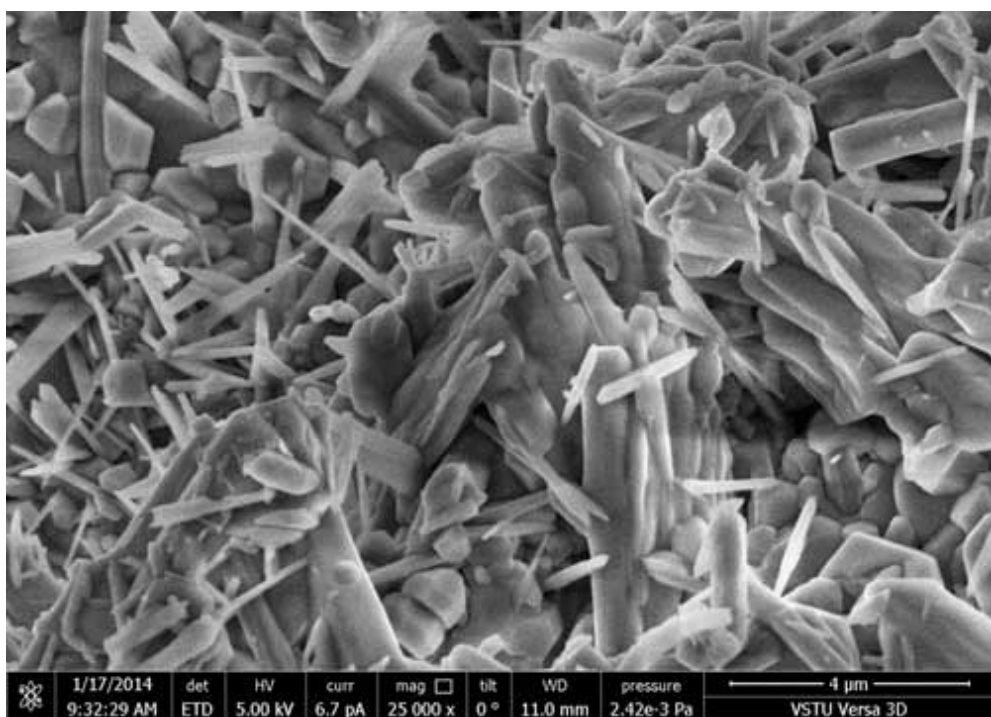
На рисунках 2 (а), (б) и (в) представлена полифторалкилированная карбоксиметилцеллюлоза при разном увеличении (1000-25000раз). Полимер, после обработки приобретает однородную сферическую структуру.



(a)

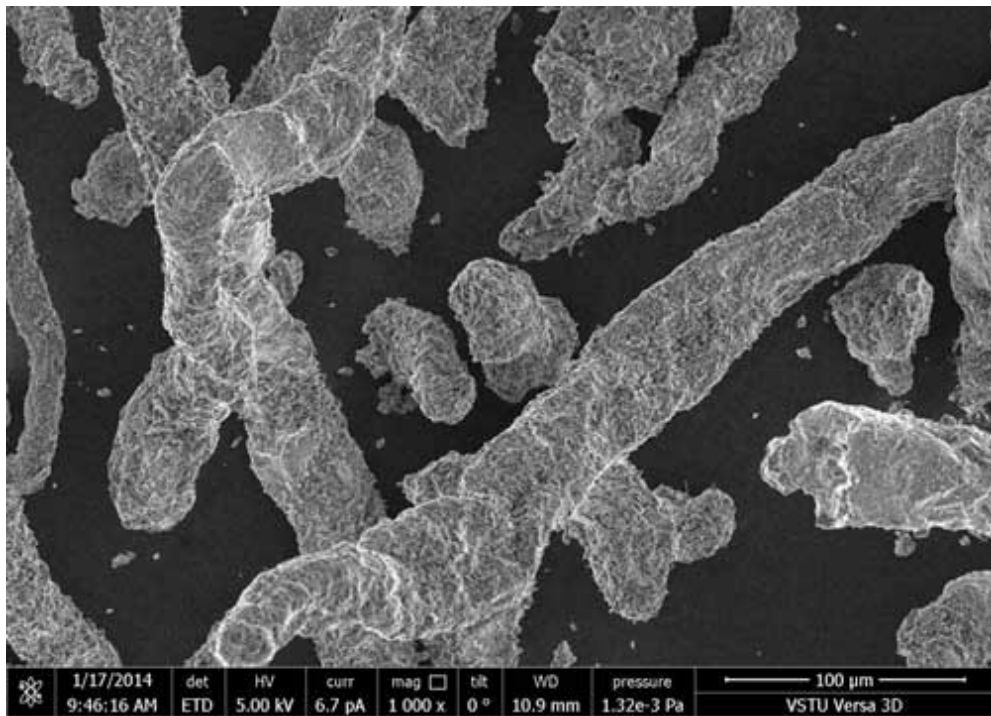


(b)

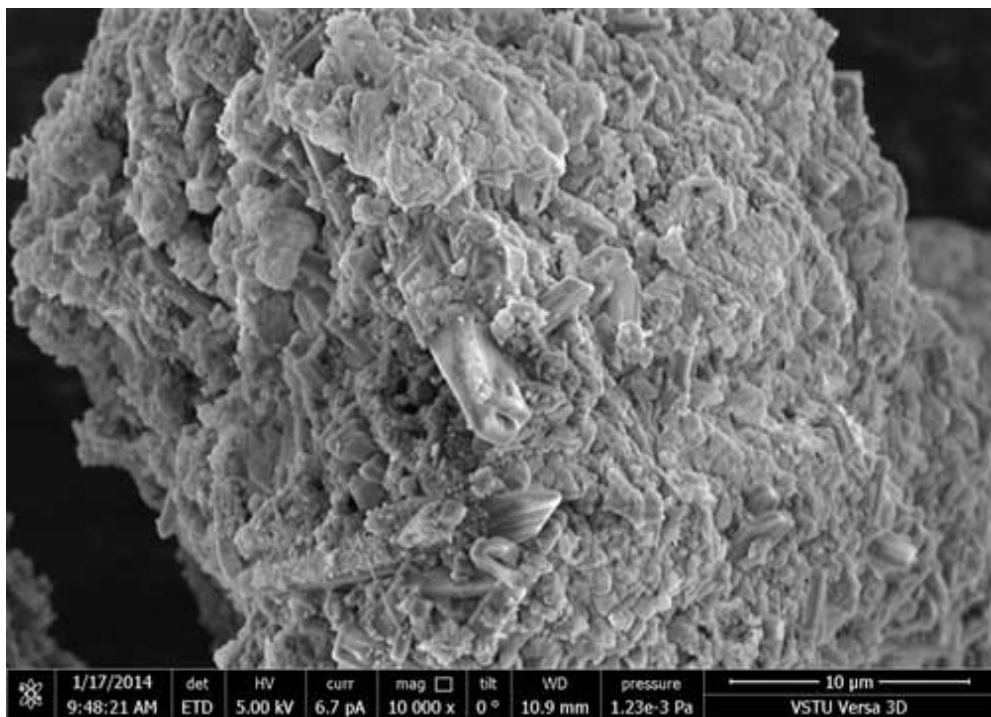


(c)

Рисунок 1. Микрофотографии карбоксиметилцеллюлозы при различном увеличении: в 1000 раз (а); в 5000 раз (б); в 25000 раз (в).



(a)



(б)

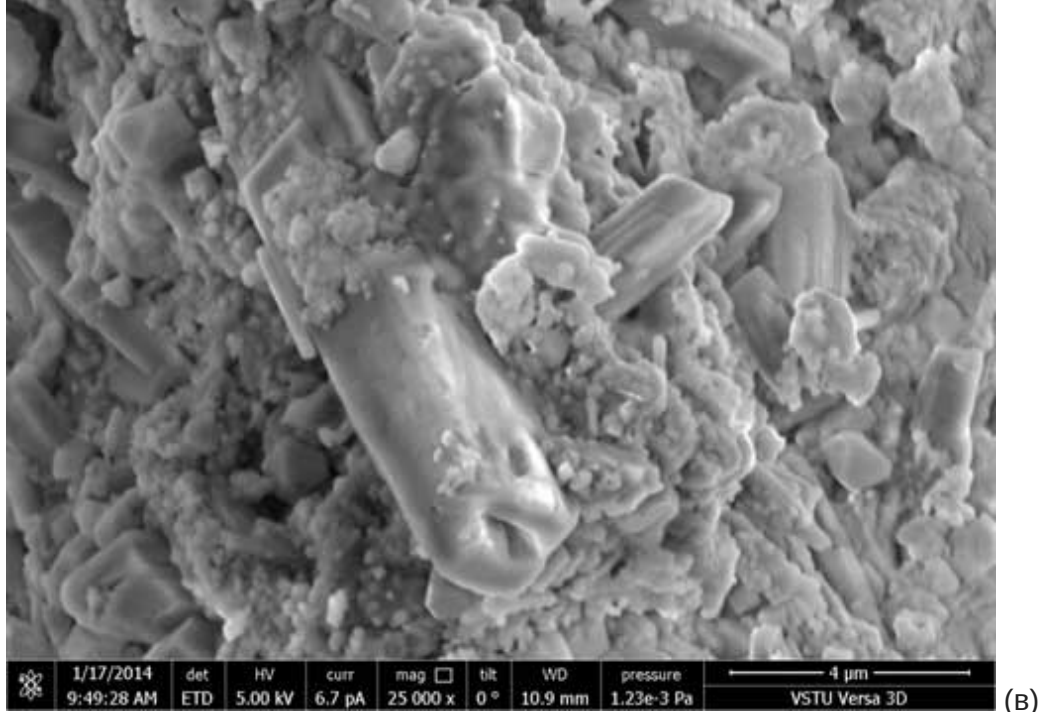


Рисунок 2. Микрофотографии полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы при различном увеличении: в 1000 раз (а); в 10000 раз (б); в 25000 раз (в).

При сравнении микрофотографий поверхности исходной карбоксиметилцеллюлозы и полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы наблюдается значительное изменение характера поверхности частиц. На поверхности карбоксиметилцеллюлозы с октафторпентильным фрагментом формируется более однородная структура поверхности, она приобретает менее шероховатую конфигурацию, наличие октафторпентильного фрагмента способствует увеличению гидрофобности поверхности.

Угол смачивания пленки, полученной из 2-х процентного водного раствора исходной карбоксиметилцеллюлозы равен $6,07^\circ$ (рисунок 3(а)). После обработки карбоксиметилцеллюлозы октафторпентильным фрагментом, пленка полученная из 2-х процентного раствора полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы имеет угол смачивания $11,02^\circ$ (рисунок 3(б)). Данные измерения свидетельствуют об увеличении гидрофобности материала, при сохранении хорошей растворимости в воде.

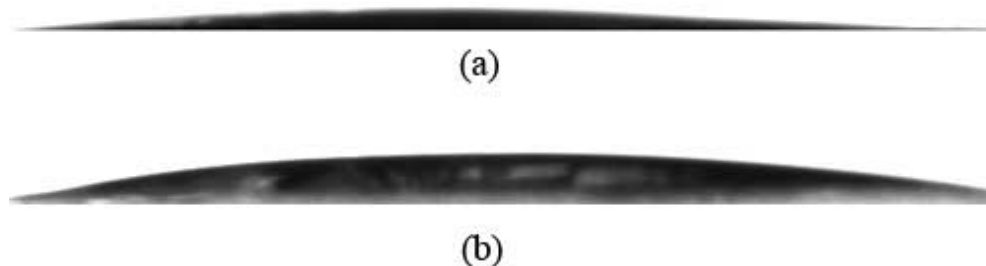
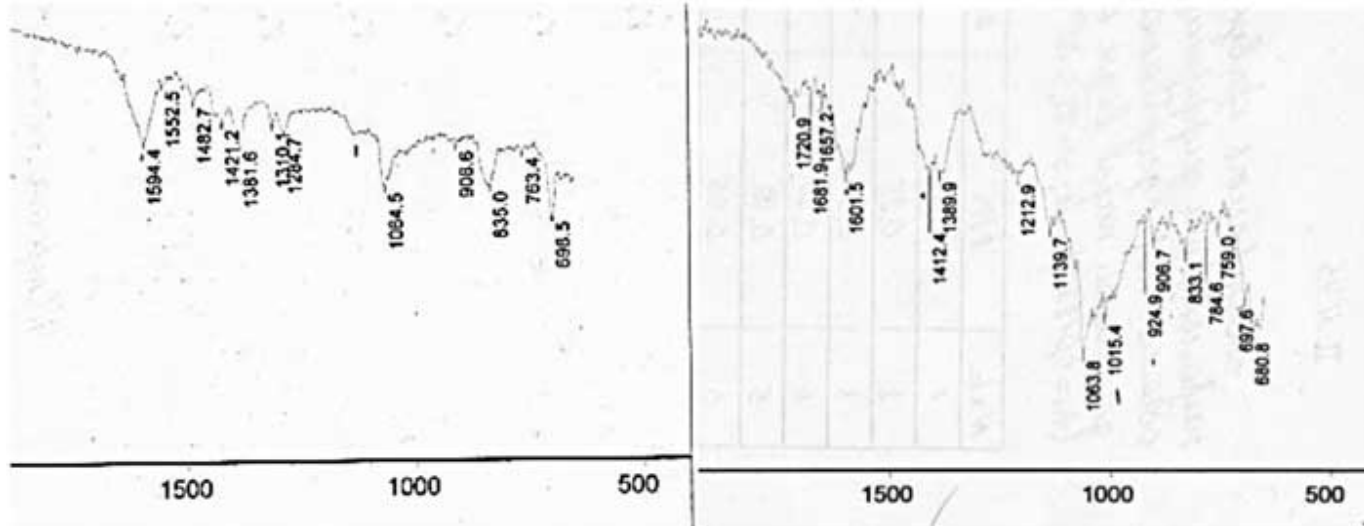


Рисунок 3. Краевой угол смачивания водой пленки карбоксиметилцеллюлозы (а) и полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы (б).

ИК-Фурье спектры исходной карбоксиметилцеллюлозы и полифторалкилированной представлены на рисунках 4 (а) и (б). Одним из основных изменений в результате модификации стало отсутствие в области 1284 см^{-1} и 1310 см^{-1} пиков поглощения, которые связаны с изменением структуры поверхности и появление в результате процесса модификации новых пиков в области 681 см^{-1} , 698 см^{-1} , 759 см^{-1} , 833 см^{-1} , 1139 см^{-1} и 1720 см^{-1} , связаны с наличием октафторпентильной группы (таблица 1).



(а,б)

Рисунок 4. ИК-Фурье спектры карбоксиметилцеллюлозы (а) и полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы (б).

Таблица 1. Пики полос поглощения карбоксиметилцеллюлозы и полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы.

Группы	Полосы поглощения в соединениях, см ⁻¹	
	КМЦ	F-КМЦ
НО, СООН	1284, 1310, 1381, 1421, 3500-3600	1390, 1412, 3400-3600
-COONa	1594	1601
Цикло- CH ₂ -O-CH ₂ -	1064	1064
-(CF ₂) ₄ -	-	681, 698, 759, 833, 1139, 1720

Вывод

С помощью сканирующей электронной микроскопии, измерения краевого угла смачивания и ИК-Фурье спектроскопии исследована структура поверхности карбоксиметилцеллюлозы при введении в нее октафторпентильного фрагмента. Установлено, что на поверхности формируется слой, содержащий октафторпентильные группы, придающие полимеру гидрофобные свойства.

Список литературы

1. Пат. 2209204 Российская Федерация, МПК С 07 С31/38. Способ получения полифторированных спиртов / И.П. Уклонский, В.Ф. Денисенков, А.Н. Ильин, С.Н. Минеев, Ю.Л. Бахмутов, Л.М. Иванова, Открытое акционерное общество "Галоген" - 2002.
2. Рахимов, А.И. Особенности поверхностной полифторалкил-модификации натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы// Фторные заметки/ А. И. Рахимов, О. В. Вострикова, Э. В. Петросян. - 2013. - Т.89., вып. 4.
3. 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.
4. 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.
 5. Рахимов, А.И. Новый метод синтеза полифторалкилциклогексильных эфиров // Журнал общей химии / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко. - 2008. - Т. 78, вып. 2. - С.338.
 6. 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.
 7. 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.
 8. Рахимов, А.И. Синтез полифторалкилхлорсульфитов и новые реакции с их участием // Журнал общей химии - 2010. - Т. 80, вып. 8. - С. 1622-1641.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии Д.х.н. А. И. Рахимовым