

Srpsko hemijsko društvo
Serbian Chemical Society



**50. JUBILARNO
SAVETOVANJE
SRPSKOG HEMIJSKOG
DRUŠTVA**

KNJIGA RADOVA

Golden Jubilee Meeting of
the Serbian Chemical Society

Proceedings

Beograd, 14-15. juni 2012.

Belgrade, April 14-15, 2012

Uticaj parametara neselektivne oksidacije na sadržaj funkcionalnih grupa u celuloznim vlaknima

Ana D. Kramar, Matea Korica, Jovana Ž. Milanović, Mirjana M. Kostić

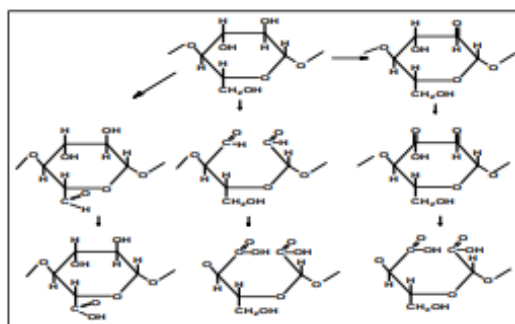
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Katedra za Tekstilno inženjerstvo, Karnegijeva 4, Beograd

Uvod

Oksidacija predstavlja jedan od najčešće korišćenih postupaka za funkcionalizaciju celuloze i celuloznih vlakana. Celuloza je izuzetno pogodan supstrat za modifikovanje zbog prisustva tri hidroksilne grupe na glukopiranoznom prstenu, jedne primarne i dve sekundarne.

U zavisnosti od korišćenog oksidacionog sredstva, moguće je oksidisati jednu, dve ili sve tri hidroksilne grupe. Neka oksidaciona sredstva oksidišu samo primarnu OH grupu u celulozi ili samo sekundarne OH grupe i takva sredstva se nazivaju *selektivna oksidaciona sredstva*. Takva su npr. perijodatna jedinjenja, sistem 2,2',6,6'-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal (TEMPO)/NaClO/NaBr i druga¹⁻⁴.

Neselektivna oksidaciona sredstva, poput peroksida i permanganata, mogu da, u zavisnosti od uslova pod kojima se vrši oksidacija, oksidišu OH grupe na različitim C-atomima i do različitog stepena (slika 1). Sekundarne hidroksilne grupe, na C2 i C3 atomu, mogu se oksidisati do keto grupa uz očuvanje strukture prstena, odnosno do aldehidnih grupa uz otvaranje glukopiranoznog prstena. Primarne hidroksilne grupe oksiduju do karboksilnih, preko karbonilnih grupa kao intermedijera oksidacije¹⁻².



Slika 1. Šema reakcionih puteva neselektivne oksidacije

Oksidaciona sredstva, pored uticaja na postojeće funkcionalne grupe, imaju uticaj i na glikozidne veze u celulozi. U zavisnosti od jačine primenjenog sredstva, može doći do kidanja celuloznih lanaca na više mesta, pri čemu se na krajevima takođe mogu formirati aldehidne grupe, uz smanjenje kristalnosti uzorka, odnosno povećanja amorfnih područja u vlaknu. Svi ovi efekti oksidacije se, pored sadržaja funkcionalnih grupa, ispoljavaju kroz promenu u sorpcionim svojstvima vlakana, jer sorpciona svojstva vlakana direktno zavise od količine i dostupnosti amorfnih područja u vlaknu¹⁻⁴.

Oksiceluloza se pored poboljšanih sorpcionih svojstava, može iskoristiti kao supstrat za dalje hemijsko modifikovanje, tačnije vezivanje biološki aktivnih supstanci za vlakno, poput jona srebra³, raznih vrsta enzima⁴ itd. Poznavanjem sadržaja funkcionalnih grupa pri različitim uslovima oksidacije, moguće je optimizovati proces oksidacije prema kasnijoj upotrebi uzorka za hemijsko modifikovanje.

U ovom radu proučavan je uticaj neselektivne oksidacije vodonik-peroksidom na sadržaj funkcionalnih grupa u prirodnim celuloznim vlaknima.

Ekperimentalni materijal i metode

Kao ekperimentalni materijal korišćena je pamučna pređa nominalne finoće 20 tex. Sve hemikalije korišćene u radu su p.a. čistoće.

Postupak oksidacije

Kao oksidaciono sredstvo korišćen je vodonik-peroksid koncentracije 3 vol % i 6 vol %. pH vrednost rastvora je podešavana pomoću NaOH na 7, 9 i 11. Vreme tretmana je iznosilo 10, 20 i 30 minuta. Sva modifikovanja vršena su na sobnoj temperaturi. Nakon oksidacije uzorci su ispirani destilovanom vodom do neutralizacije i ostavljeni da se suše u laboratorijskim uslovima. Karakterizacija je urađena na kontrolnom i modifikovanim uzorcima.

Određivanje sadržaja karboksilnih grupa- Ca-acetatna metoda

Uzorci mase 0,5 g tretiraju se sa 100 ml 0,01 M HCl u trajanju od 1 h nakon čega se ispiraju destilovanom vodom. Zatim se uzorci potapaju u 30 ml 0,25M Ca-acetata i 50 ml destilovane vode i ostaju u rastvoru 2h uz mešanje. Sadržaj karboksilnih grupa se određuje titracijom 30 ml rastvora, natrijum-hidroksidom koncentracije 0,01M, uz fenolftalein kao indikator, prema formuli⁵:

$$COOH = \frac{80/30 \times 0.01 \times V(NaOH)}{m \times (1-w/100)}, \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \text{ celuloze}$$

gde je: 0,01- molaritet NaOH;
 $V(NaOH)$ - zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju, cm³;
 m - masa vlakna koje se tretira, g;
 w - sadržaj vlage, %;

Sadržaj vlage je određen prema standardnoj metodi ASTM D, 2654-76.

Određivanje sadržaja karbonilnih grupa

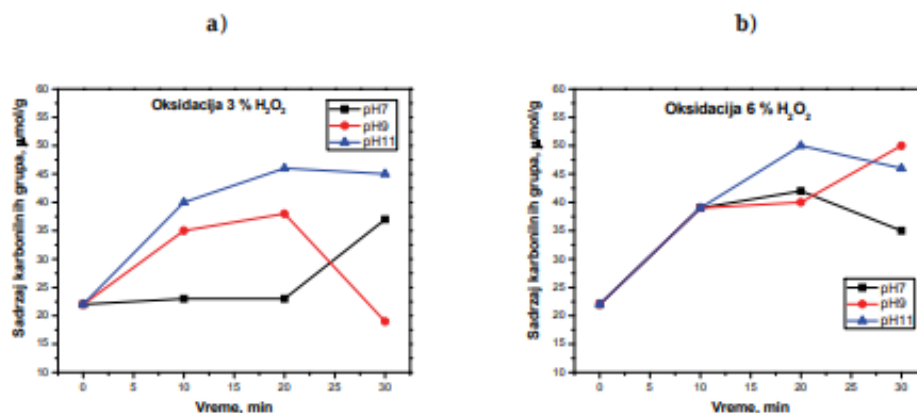
Prevođenje karbonilnih grupa u karboksilne pomoću natrijum-hlorita se vrši tako što se u 50 ml vode doda 10 ml 5M CH₃COOH, uzorak mase 1 g i 0.905 g NaClO₂. Uzorci stoje u drmalici 48 h na sobnoj temperaturi, nakon čega se ispiraju destilovanom vodom i acetonom i suše na vazduhu do konstantne mase. Dalje se primenjuje Ca-acetatna metoda. Od tako dobijene vrednosti oduzme se vrednost tj. sadržaj karboksilnih grupa u uzorku pre oksidacije hloritom, a razlika predstavlja sadržaj karbonilnih grupa⁶.

Rezultati i diskusija

Sadržaj funkcionalnih grupa u pamučnoj pređi se promenio u odnosu na sadržaj u polaznom uzorku usled oksidacionog dejstva vodonik-peroksida. Povećanjem koncentracije vodonik-peroksida, pH vrednosti reakcione sredine i dužim vremenom oksidacije, povećava se i sadržaj karbonilnih grupa u pamuku.

Na slici 2.a. prikazana je zavisnost količine karbonilnih grupa (C=O) od vremena oksidacije, za različite pH vrednosti rastvora, pri koncentraciji 3 vol % H₂O₂, a na slici 2.b. dat je grafik zavisnosti za 6 vol % H₂O₂. Na slikama 3.a. i 3.b. date su zavisnosti količine karboksilnih grupa (COOH) od vremena tretmana za različite koncentracije vodonik-peroksida i različite pH vrednosti rastvora. Kao što se vidi sa slika, oksidacija vodonik-peroksidom najviše utiče na sadržaj C=O grupa, dok su kod sadržaja COOH grupa promene ili vrlo male ili ih nema, osim u slučaju oksidacije sa 6 vol % vodonik-peroksidom pri pH 11 tokom 30 minuta, gde je dobijeno značajno povećanje sadržaja COOH grupa.

S obzirom na kratka vremena oksidacije i nisku koncentraciju oksidacionog sredstva, očekivano je da pri ovim uslovima dolazi do oksidacije OH grupa do aldehidnih i/ili keto grupa, a u vrlo maloj meri do COOH grupa.



Slika 2. Zavisnost sadržaja karbonilnih grupa u pamučnom vlaknu od parametara oksidacije za a) 3 vol % i b) 6 vol % rastvor H₂O₂

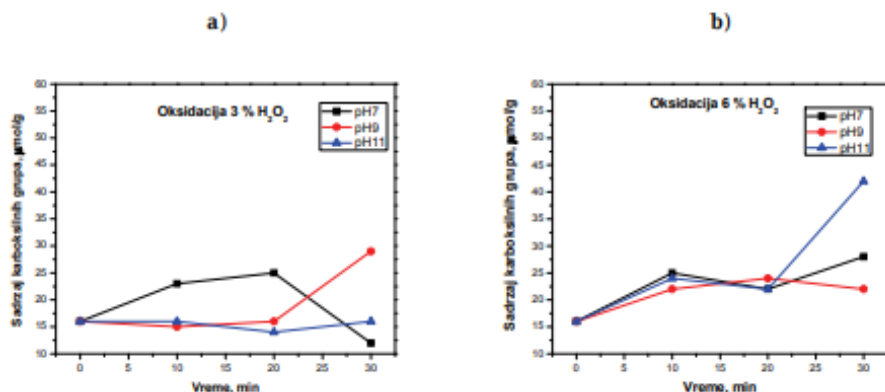
Sadržaj karbonilnih grupa

Na slikama 2.a. i 2.b. prikazano je da tokom prvih 20 minuta oksidacije dolazi do povećanja sadržaja C=O grupa u oksidovanim uzorcima u odnosu na polazni, u slučaju obe koncentracije H₂O₂. Izuzetak je uzorak tretiran 3 vol % H₂O₂ pri pH 7 gde prvih 20 minuta oksidacije ne dolazi do promene u sadržaju C=O grupa, da bi sa produženjem vremena do 30 min pri ovim uslovima došlo do značajnog povećanja količine grupa. Povišeni pH dovodi do trenutne aktivacije procesa oksidacije, što je povezano sa svojstvom peroksida da je aktivniji u alkalnoj sredini, odnosno brzina razlaganja vodonik-peroksida je veća u alkalnim uslovima⁷. Takođe, svojstvo supstrata, odnosno pamuka da bubri u alkalnim rastvorima¹, dodatno omogućava da oksidaciono sredstvo lakše proдре u vlakno. Posebno je interesantno istaći da pri korišćenju veće koncentracije vodonik-peroksida (6 vol %), kako prikazuje grafikon na slici 2.b., pH rastvora nema uticaj na aktivaciju i brzinu reakcije u prvih 10 minuta.

Duže vreme tretmana dovodi do uvođenja veće količine C=O grupa u uzorcima, pri čemu se maksimalna količina grupa u ovom radu dobija tretiranjem uzoraka 6 vol % rastvorom H₂O₂, pri pH 11 tokom 20 minuta (50 μmol/g celuloze). U odnosu na kontrolni, netretirani uzorak, ovo povećanje iznosi 2,3 puta. Povećanjem vremena oksidacije iznad 20 minuta, dolazi do smanjenja količine C=O grupa, jer tada nastaje druga faza oksidacije, u kojoj se daljom oksidacijom karbonilne grupe prevode u karboksilne. Izuzetak je uzorak tretiran 6 vol % H₂O₂ pri pH 9, gde se maksimalna količina C=O grupa dobija tokom 30 minuta oksidacije. S obzirom da se pri ovim uslovima dobija ista količina C=O grupa kao i pri pH 11 tokom 20 min (50 μmol/g celuloze), dolazi se do zaključka da veća pH vrednost skraćuje vreme oksidacije, olakšava prodiranje oksidacionog sredstva u vlakno i povećava aktivnost vodonik-peroksida.

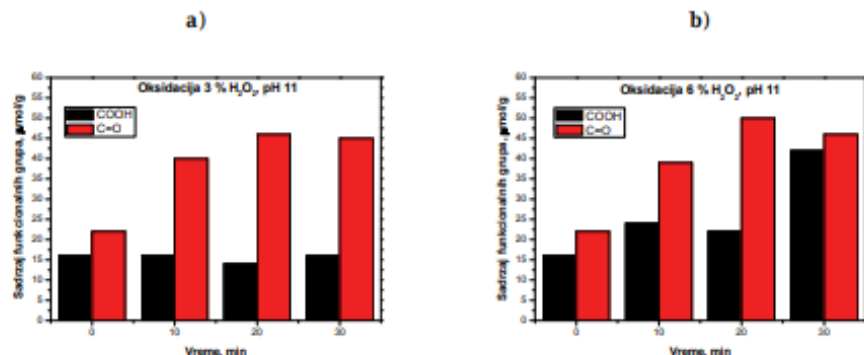
Sadržaj karboksilnih grupa

U slučaju karboksilnih grupa, kako je prikazano na slikama 3.a. i 3.b., pri koncentraciji 3 vol % i pH 7, u prvih 20 minuta dolazi do blagog porasta u sadržaju, dok pri ostalim pH nema promene. Ovo je potvrda da 3 vol % vodonik-peroksid u neutralnoj sredini tokom 20 minuta, ne može da proдре u vlakno i započne reakciju oksidacije, a porast karboksilnih grupa potiče od oksidacije slabo vezanih, niskomolekularnih frakcija na površini vlakna. Nakon 20 minuta dolazi do opadanja sadržaja karboksilnih grupa, što znači da su se zaista oksidovale niskomolekularne frakcije na površini vlakna. Naime, s obzirom na polarnost COOH grupa, jasno je da produženjem vremena oksidacije i stajanjem vlakana u vodenom rastvoru, dolazi do rastvaranja niskomolekularnih frakcija te otuda i smanjen sadržaj karboksilnih grupa tokom 30 minuta tretmana pri pH 7 u 3 vol % rastvoru H₂O₂.



Slika 3. Zavisnost sadržaja karboksilnih grupa u pamučnom vlaknu od parametara oksidacije za a) 3 vol % i b) 6 vol % rastvor H₂O₂

Oksidacijom vlakana 6 vol % rastvorom H₂O₂, pri pH 11 dolazi do značajnijeg povećanja sadržaja COOH grupa, pri čemu se tokom 30 minuta oksidacije dobija maksimalni sadržaj karboksilnih grupa u ovom radu (42 µmol/g celuloze). Histogram na slici 4.b. pokazuje da se tek pri gore pomenutim uslovima, postiže prevođenje karbonilnih grupa u karboksilne u pamučnom vlaknu. Nakon 20 minuta sadržaj C=O grupa počinje da opada, dok istovremeno sadržaj COOH grupa naglo raste.



Slika 4. Sadržaj funkcionalnih grupa u pamučnom vlaknu oksidisanom pri pH 11 u a) 3 vol % i b) 6 vol % rastvoru H₂O₂

Sa slike 4 se može zaključiti i da je za značajniji porast sadržaja COOH grupa potrebna viša koncentracija vodonik-peroksida, dok je za oksidaciju do karbonilnih grupa dovoljna i manja koncentracija, odnosno 3 vol % rastvor vodonik-peroksida.

Zaključak

Oksidacija neselektivnim oksidacionim sredstvom, poput vodonik-peroksida, može se koristiti za uvođenje i karboksilnih i karbonilnih grupa u pamučno vlakno. U ovom radu je prikazano da koncentracija ima uticaj na prirodu funkcionalnih grupa, odnosno većom koncentracijom rastvora postiže se uvođenje COOH grupa, dok se sa manjom koncentracijom rastvora (3 vol % H₂O₂) dobijaju zadovoljavajući rezultati u vezi uvođenja karbonilnih grupa u pamučno vlakno.

Pri većoj koncentraciji vodonik-peroksida, aktivacija oksidacionog sredstva je veoma brza i vreme za koje se postiže maksimalna količina grupa u uzorku se skraćuje u slučaju karbonilnih na 20 minuta, a u

slučaju karboksilnih grupa, za dostizanje većeg sadržaja grupa potrebno je duže vreme jer je mehanizam oksidacije takav da se COOH grupe dobijaju prevođenjem prethodno formiranih karbonilnih grupa. Zbog prirode samog supstrata, alkalna sredina je neophodna da bi se postiglo povećanje sadržaja funkcionalnih grupa, odnosno da bi vlakno nabubrilo čime je olakšan prodor oksidacionog sredstva u strukturu vlakna. Takođe, u alkalnoj sredini, brzina razlaganja vodonik-peroksida je veća.

Odgovarajućim izborom parametara moguće je optimizovati proces oksidacije u skladu sa krajnjom namenom, bilo da se oksidacija vrši u cilju poboljšanja sorpcionih svojstava, bilo da je cilj uvođenje funkcionalnih grupa zbog dalje modifikacije materijala radi dobijanja novih, specijalnih svojstava celuloznog tekstilnog materijala.

Zahvalnost: Ovaj rad je proistekao iz rada na projektu koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije (projekat OI 172029).

Influence of the nonselective oxidation conditions onto functional groups content in cellulose fibers

In this paper, the influence of oxidation with hydrogen peroxide onto functional groups content in natural cellulose fibers was studied. Changes in fibers obtained at various modification conditions were evaluated by determination of carbonyl and carboxyl group content in samples before and after modification. Oxidation with H₂O₂ leads to a significant increase in carbonyl group content already at shorter times and milder treatment conditions. Small change in carboxyl group content occurs at higher pH values (pH 11) and 6 vol % solution concentration. Taking into account nonselective nature of hydrogen peroxide as an oxidizing agent, the optimization of process in accordance with ultimate application of modified cellulose material can be performed by careful selection of oxidation conditions.

Literatura

1. R. Jovanović, *Edicija: Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, II Celulozna prirodna i hemijska vlakna*, Građevinska knjiga, Beograd, 1988.
2. Kostic, Mirjana M., Skundric, Petar D., Praskalo, Jovana Z., Pejic, Biljana M., and Medovic, Adela H. *Hemijaska industrija*, **61**. (2007), 233-237.
3. Praskalo-Milanovic, J. Z., Kostic, M. M., Dimitrijevic-Brankovic, S. I. and Skundric, P. D. *Journal of Applied Polymer Science*, **117**. (2010), 1772-1779.
4. Nikolic, T.; Kostic, M.; Praskalo, J.; Pejic, B.; Petronijevic, Z.; Skundric, P. *Carbohydrate Polymers*. **82**. (2010), 976-981.
5. E. Yackel, W. Kenyon, *Journal of the American Chemical Society*, **64**. (1942), 121-127.
6. E. J. Parks, R.L. Hebert, *Tappi Journal*, **55**. (1972), 1510-1514
7. D. Džokić, *Hemijaska dorada tekstilnog materijala*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1976.