

VYUŽITIE MIKROVLNNÉHO ŽIARENIA PRI CHEMICKÝCH MODIFIKÁCIÁCH POLYSACHARIDOV

Vladimíra KRMELOVÁ^A, Vlasta SASINKOVÁ^B, Jan KRMELA^C

^A*Katedra materiálových technológií a environmentu, Fakulta priemyselných technológií, Trenčianska univerzita A. Dubčeka, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, SK, e-mail: vladimira.tomanova@fpt.tnuni.sk*

^B*Chemický ústav SAV, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, SK*

^C*Katedra dopravných prostriedků a diagnostiky, Dopravní fakulta Jana Pernera, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, CZ*

Abstrakt

Príspevok je zameraný na prípravu nových biopolymérov z karboxymetylcelulózy (CMC) a hydroxyetylcelulózy (HEC) modifikáciou s kyselinou škoricovou v rôznych reakčných prostrediach účinkom mikrovlnného žiarenia. Ich charakterizáciu FT-IR a UV spektrami, ktoré potvrdili prítomnosť esterovej skupiny a štúdium vybraných povrchovo-aktívnych vlastností (povrchové napätie, kritická micelárna koncentrácia a emulgačná účinnosť). Použitím mikrovlnného ohrevu sa podarilo výrazne skrátiť reakčné časy prípravy nových derivátov CMC a HEC v porovnaní s konvenčným spôsobom ohrevu. Pripravené deriváty vykazovali výborné emulgačné účinnosti porovnateľné so štandardom Tweenom 20, avšak povrchové napätie znižovali len mierne.

Kľúčové slová

Mikrovlnné žiarenie; polysacharidy; kyselina skořicová; povrchovo-aktívne vlastnosti

Úvod

V poslednom období je publikovaných mnoho prác venujúcich sa problematike chemických modifikácií rôznych typov polysacharidov rastlinného pôvodu. Pozornosť sa sústreďuje najmä na priemyselne najviac produkované polysacharidy – celulózu a jej deriváty (napr. karboxymetylcelulózu, hydroxyetylcelulózu), hemicelulózu a rôzne druhy škrobu. Ich chemickými alebo biochemickými modifikáciami je možné pripraviť množstvo vysoko funkcionálnych derivátov. Tieto deriváty musia uspokojiť konkrétne potreby priemyslu, ktoré sú výsledkom záujmu dosiahnuť požadované vlastnosti finálnych produktov ako sú povrchovo-aktívne, funkčné, asociačné, antioxidačné ale i termické vlastnosti. Nové efektívne metódy ich prípravy dávajú možnosť vzniku i „neočakávaných“ aplikačných možností derivátov. Nakoľko samotné polysacharidy sú biodegradovateľné, žiada sa, aby aj proces ich modifikácie, ako aj výsledný produkt, bol environmentálne priaznivý.

V posledných rokoch sa na Katedre materiálových technológií a environmentu FPT v Púchove malý kolektív pracovníkov v spolupráci so SAV v Bratislave venuje práve zámernej funkcionálizácii polysacharidov s cieľom pripraviť deriváty s povrchovo-aktívnymi či asociačnými vlastnosťami a to využitím nových metód, modifikátorov a rozpúšťacích systémov ako i aplikáciou rôznych zdrojov energie napr. mikrovlnné žiarenie.

Okrem konvenčného spôsobu ohrevu sa v oblasti polymérnej chémie stále populárnejšími stávajú najmä nekonvenčné spôsoby ohrevu ako mikrovlnné žiarenie a ultrazvuk. Tie umožňujú čistú a lacnú aktiváciu reakčných systémov vďaka

účinnejšiemu spôsobu prenosu energie v porovnaní s konvenčnými metódami, ktoré majú vo všeobecnosti za následok výrazné skrátenie reakčných časov z hodín na minúty, čo vedie ku zvýšeniu výťažkov ako i kvality výsledného produktu.

Práca je zameraná na prípravu, charakterizáciu a štúdium vybraných povrchovo-aktívnych vlastností (povrchové napätie, kritická micelárna koncentrácia a emulgačná účinnosť) nových funkčných biopolymérov z komerčných a cenovo dostupných polysacharidov (CMC a HEC) a to účinkom mikrovlnného žiarenia. Z veľkého počtu pripravených vzoriek v príspevku uvádzame iba vybrané deriváty.

Príprava a charakterizácia nových biopolymérov

Pri príprave nových derivátov CMC a HEC sa využili poznatky z prípravy pullulan cinamátov [1] a fotoaktívnych dextrans [2]. Na modifikáciu sa ako východiskové polysacharidy použili vodorozpustná CMC so stupňom substituácie DS-1 a HEC s DS-1 a MS-2,51. Nové estery CMC a HEC sa pripravili esterifikáciou kyseliny škoricovej (KŠ) a východiskových polysacharidov v mikrovlnnej rúre upravenej pre laboratórne účely SENCOR SMW 2020 pri konštantnom výkone mikrovlnného žiarenia 280 W v reakčných prostrediach H₂O/DMF a DMSO použitím aktivátora kyseliny karboxyldiimidazolu a urýchľovača reakcie 4-DMAP za rôznych reakčných podmienok uvedených v tabuľke 1.

Tab. 1: Reakčné podmienky prípravy, výťažky a charakteristické spektrálne dáta nových derivátov CMC a HEC

Derivát	CMC/HEC : KŠ (hmot. pomer)	Reakčné prostredie	Čas (min)	Teplota (°C)	Výťažok ^a (0,5 g/g)	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
KŠ-CMC I	1 : 1	H ₂ O/DMF	2	70	0,47	nemá
KŠ-CMC II	1 : 2	H ₂ O/DMF	2	75	0,43	náznak ramena 280
KŠ-CMC III	1 : 3	H ₂ O/DMF	2	75	0,42	1703 280
KŠ-HEC IV	1 : 2	DMSO	1	76	0,45	1702 280
KŠ-CMC V	1 : 3	H ₂ O/DMF	60	80	0,58	1703 280
KŠ-HEC VI	1 : 3	DMSO	60	80	0,64	1705 280

Ako vidno z tab. 1, menil sa hlavne hmotnostný pomer CMC/HEC:KŠ a reakčný čas s cieľom získať vodorozpustné deriváty. Reakčná teplota sa merala následne po ukončení syntézy. Na porovnanie sa pripravili i deriváty účinkom konvenčného ohrevu namiesto mikrovlnného. Na potvrdenie prítomnosti esterových skupín sa všetky deriváty charakterizovali meraním FT-IR a UV spektier.

FT-IR spektrá sa merali reflexnou metódou ATR – pomocou nástavca DIAMOND na SAV Bratislava. V IČ spektrách sa sledoval najmä absorpčný pás pri $\sim 1703 \text{ cm}^{-1}$, prislúchajúci vibráciám $\nu(\text{CO})$ esterových skupín. Bežne sa absorpčné pásy prislúchajúce esterovým skupinám vyskytujú pri vlnovke 1740 cm^{-1} . Tento posun v prípade polysacharidov modifikovaných kyselinou škoricovou súvisí s konjugáciou násobnej väzby a aromatického jadra zvyšku KŠ a je v zhode s literatúrou [1, 3].

Na potvrdenie prítomnosti naviazanej KŠ sa použila i UV spektroskopia. UV spektrá sa merali u všetkých vzoriek v rozsahu vlnových dĺžok od 220 do 300 nm. UV spektrá substituovaných derivátov CMC a HEC vykazovali široký absorpčný pás

s maximom absorpcie pri ~ 280 nm prislúchajúci konjugovanému systému substituovaného polysacharidu zvyškami kyseliny škoricovej. Východiskové deriváty tento pás nevykazovali. UV spektrum samotnej kyseliny škoricovej má veľmi ostrý absorpčný pás s maximom pri 270 nm, čo je v súlade s údajmi uvádzanými v literatúre [1, 4]. Obrázky FT-IR a UV spektier neuvádzame, dôležité hodnoty ako ν (CO)/cm⁻¹ a λ_{max} /nm sú uvedené v tabuľke 1.

Z tabuľky 1 vidieť, že hmotnostný pomer 1:1 u derivátu KŠ-CMC I bol už príliš nízky a nedošlo k naviazaniu kyseliny škoricovej. Použitie mikrovlnného žiarenia umožnilo skrátiť reakčný čas chemických modifikácií vybraných polysacharidov z 1 hodiny na 1 až 2 minúty v porovnaní s derivátmi pripraveným klasickým spôsobom ohrevu, podobne ako popisuje Tomanová V. [5], Sadgé C. [6] a ďalší autori pri chemických modifikáciách celulózy a jej derivátov.

Stanovenie povrchovo-aktívnych vlastností

Z povrchovo-aktívnych vlastností pripravených vodorozpusťných derivátov sa testovala emulgačná účinnosť, povrchové napätie (γ) a kritická micelárna koncentrácia (cmc). Jednotlivé metódy stanovenia povrchovo-aktívnych vlastností sú podrobne popísané v našich predchádzajúcich prácach [5, 6]. Výsledky sú uvedené v tab. 2.

Tab.2: Povrchové napätie (γ_{min}), kritická micelárna koncentrácia (cmc) a emulgačná účinnosť emulzií typu O/V vybraných derivátov a štandardov

Derivát	γ_{min} (mN/m)	cmc (g/L)	Olej/krém ^a (mm/mm)		
			h_1	h_2	h_3
KŠ-CMC I	-	-	0/0	0/0	2/4
KŠ-CMC II	58,47	0,71	0/0	0/0	0/25
KŠ-CMC III	62,24	1,41	0/0	0/0	0/7
KŠ-HEC IV	52,31	0,86	0/0	0/6	0/10
KŠ-CMC V	-	-	0/0	0/0	0/5
KŠ-HEC VI	60,01	0,61	0/0	0/0	0/9
CMC	65,72	0,72	0/0	0/0	0/8
HEC	63,27	0,57	0/0	0/0	0/14
Tween 20			0/0	0/0	0/11

^a emulgačná účinnosť vyjadrená ako výška (mm) olejovej a krémovej vrstvy vytvorenej na povrchu emulzie po 5 min (h_1), 1 h (h_2) a 24 h (h_3); (-) nebolo stanovené.

Emulgačná účinnosť sa stanovila u všetkých vzoriek podľa metodiky I. Srokovej [8]. Sledovala sa stabilita pripravených emulzií typu O/V v porovnaní k emulgačnej účinnosti východiskových polysacharidov a komerčného emulgátora Tweenu 20.

Ako vidno z tabuľky 2, pripravené deriváty vykazujú vynikajúce emulgačné účinnosti s veľmi dobrou stabilitou emulzií typu O/V, porovnateľnými s Tweenom 20, okrem derivátu KŠ-CMC I, kde sa zníženie hmotnostného pomeru CMC:KŠ (1:1) prejavilo tvorbou nestabilnej emulzie. Nemodifikované polysacharidy mierne znižujú povrchové napätie (63,27 a 65,72 mN/m), ktoré sa však modifikáciou KŠ, viac či menej výrazne prehlbuje. Pripravené deriváty CMC a HEC znižujú povrchové napätie vody na ~ 52,31–62,24 mN/m. Hodnoty kritických micelárných koncentrácií sa pohybovali v koncentračnom rozmedzí 0,86–1,41 g/L.

Záver

Z dosiahnutých výsledkov možno formulovať nasledovné závery:

- Modifikácia východiskových polysacharidov (CMC a HEC) kyselinou škoricovou v prostredí H₂O/DMF a DMSO varírovaním hmotnostných pomerov CMC/HEC:KŠ (1:1–1:3) a času účinkom mikrovlnného ohrevu viedla k príprave nízkosubstituovaných derivátov CMC a HEC.
- FT-IR a UV spektra potvrdili prítomnosť esterovej skupiny takmer u všetkých derivátov okrem derivátov I, kde sa javil hmotnostný pomer CMC:KŠ ako nízky.
- Estery CMC a HEC môžu byť pripravené rovnako efektívne, avšak podstatne rýchlejšie za asistencie mikrovlnného žiarenia. Účinkom mikrovlnného žiarenia sa pripravili deriváty CMC a HEC za reakčných podmienok podobných ako pri klasickom ohreve avšak skrátil sa reakčný čas ich prípravy na 1 až 2 minúty. Na povrchovo-aktívne vlastnosti výsledných derivátov nemá mikrovlnné žiarenie negatívny vplyv.

Na základe získaných výsledkov z povrchovo-aktívnych vlastností, môžu tieto pripravené deriváty nájsť uplatnenie napríklad ako biodegradabilné emulgátory v textilnom alebo farmaceutickom priemysle.

Podakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom VEGA 2/0062/09.

LITERATÚRA

- [1] Kaya A. et.al., *Biomacromolecules* 10 (2009) 2451.
- [2] Wondraczek H., Heinze T., *Macromol. Biosci.* 8 (2008) 606.
- [3] Holser R.A. et al., *J Am Oil Chem. Soc.* 85 (2008) 347.
- [4] Holser R.A. et al., *J Am Oil Chem. Soc.* 85 (2008) 221.
- [5] Tomanová V., *Príprava, charakterizácia a štúdium vlastností nových derivátov z polysacharidov*, Dizertačná práca, TnU AD FPT (2008) 124.
- [6] Sroková I., Tomanová V., Ebringerová A., Malovíková A., Heinze T., *Mater. Eng.* 289 (2004) 63.
- [7] Satgé C., Granet R., Verneuil B., Branland P., Krausz P., *R. C. Chimie* 7 (2004) 135.
- [8] Sroková I., Miníková S., Ebringerová A., Sasinková V., Heinze T., *Tenside Surf. Det.* 40 (2003) 73.